

ZUR KINETIK DER ELEKTROKRISTALLISATION

KLEINER SILBEREINKRISTALLE

VON 1 bis 10 μm DURCHMESSER

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Manfred von Mackensen

aus Potsdam

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

ZUR KINETIK DER ELEKTROKRISTALLISATION

KLEINER SILBEREINKRISTALLE

VON 1 bis 10 μm DURCHMESSER

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Manfred von Mackensen

aus Potsdam



Tag der mündlichen Prüfung: 4.12.1968

Tag der Promotion:

3. FEB. 1969

1. Gutachter: Prof. Dr. K.J. Vetter

2. Gutachter: Prof. Dr. Dr. h. c. mult. I.N. Stranski

Diese Arbeit wurde im Institut für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung des Herrn Institutsdirektors Prof. Dr. K. J. Vetter ausgeführt. Für Hinweise auf das Arbeitsgebiet, für klärende Diskussionen sowie für die stete Förderung dieser Arbeit, auch durch die Bereitstellung der nötigen Mittel, danke ich Herrn Prof. Vetter herzlich.

Herrn Dr. K.J. Bachmann danke ich für die freundliche Überlassung eines Silber-einkristalls.

Inhaltsübersicht

Seite

I	<u>Einleitung, Voruntersuchung und Problemstellung</u>	7
II	<u>Einführung einer Methode zur Untersuchung wachsender Kristalle</u>	9
1	Berechnung der Stromdichte einer einzelnen Strom-Zeit-Parabel	12
2	Parabelumschaltungen	13
3	Möglichkeiten zur Herstellung von Parabeln	14
4	Parabelerzeugung und Umschaltung durch Integration	17
5	Die Größe der Einkristalle	19
III	<u>Der Meßplatz</u>	
1	Die extremen meßtechnischen Anforderungen des vorliegenden Problems	21
2	Die praktische Herstellung der Impulsfunktion	
A	Das Strom-Zeit-Schema	23
B	Der Parabelgenerator	24
C	Der Funktionsimpulsverstärker	33
3	Der Impulsgalvanostat	36
A	Der Einfluß der Widerstandskapazität	37
B	Die Beseitigung der Widerstandskapazität	39
4	Die Meßschaltung	40
5	Blockschaltbild des Meßplatzes	42
IV	<u>Experimentelle Einzelheiten der Messung</u>	
1	Die elektrolytische Anordnung	46
A	Die Elektroden	47
B	Die Meßzellen	49
2	Substanzen	50
3	Die Messung	
A	Reinigung der Zelle	52
B	Ablauf der Messung	52
C	Das photographische Registrierverfahren	53

	Seite
V <u>Der elektrolytische Kristallisationsmechanismus</u>	55
1 Kristallisationskapazität und Adatome	55
2 Nachweis des Wachstums über Schraubenversetzungen	59
3 Betrachtungen zur Lokalisierung des gehemmten Teilschrittes	66
4 Die quantitative Fassung des Kristallisationsmechanismus'	68
A Voraussetzungen	69
B Ableitung des Konzentrationsverlaufs in der Adatomschicht	70
C Die stationäre Stromspannungsbeziehung	73
D Die nichtstationäre Stromspannungsbeziehung	75
 VI <u>Die kristallisationskinetischen Größen</u>	
1 Kritik der gemessenen Strom- und Spannungswerte	
A Fehler bei der Herstellung der Konstantstromdichte	77
B Stromdichtefehler aufgrund der Gestalt des Kristalls	79
C Stromdichtefehler durch elektrochemische Parallelreaktionen	82
D In der Theorie nicht erfaßte Teilüberspannungen	83
2 Auswertung und Ermittlung des Oberflächen-diffusionskoeffizienten	
A Die stationäre Stromspannungskurve	84
B Die nichtstationäre Stromspannungskurve	88
3 Der nichtlineare Bereich der Stromspannungskurve	90
4 Diskussion der Ergebnisse, Größe von Diffusionshof und Stufenabstand	93
 VII <u>Zusammenfassung</u>	102
<u>Literaturverzeichnis</u>	104

I. Einleitung, Voruntersuchung und Problemstellung

Die Kristallbildung aus der Gasphase, aus Schmelzen und Lösungen und auf elektrochemischem Wege verläuft häufig über Wachstumsschichten (Lamellen). Der Kristall wächst dabei tangential, d.h. an den Randflächen von etwa 10^2 bis 10^4 Å dicken Netzebenenpaketen.

Die Erscheinung ist schon so lange bekannt, daß auf zusammenfassende Beschreibungen verwiesen werden kann¹⁾²⁾³⁾.

Eine experimentell belegte Erklärung steht noch aus; wahrscheinlich ist nur, daß die Inhibition dabei eine entscheidende Rolle spielt³⁾ bis ⁶⁾. Dies geht auch aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Bethge und Klaua hervor⁷⁾.

Erste Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, das Lamellenwachstum zu untersuchen. Die Elektrokristallisation erschien dafür besonders geeignet, weil bekanntlich die fundamentalen Größen des Kristallwachstums, die Übersättigung, die Wachstumsgeschwindigkeit und das insgesamt gewachsene Volumen aus den direkt meßbaren elektrischen Größen Spannung, Strom und insgesamt geflossener Ladung sofort erhalten werden können. So ist z.B. die Abweichung des elektrischen Potentials des wachsenden Kristalls vom Gleichgewichtswert, die Überspannung, proportional dem zugehörigen Umsatz an freier Enthalpie für die Abscheidung von einem mol Ionen. Die Kristallisationsüberspannung entspricht direkt der Überschreitung⁸⁾ der nichtkristallinen Phase vor dem Gittereinbau.

Der Mechanismus des Lamellenwachstums sollte es mit sich bringen, daß im galvanostatischen Falle die Überspannung mit dem Rhythmus der Lamellenbildung schwankt, weil die örtliche Stromdichte im Anfangsstadium einer neu entstandenen Wachstumsschicht gemäß der kleineren Randfläche höher als im Endstadium sein muß. Das kann allerdings nur dann als Spannungssignal beobachtet werden, wenn wenige Schichten, am besten nur eine, gleichzeitig wachsen. Um

das experimentell zu bewerkstelligen, wurde eine weitere Erscheinung des Kristallwachstums ausgenutzt: Die Whiskerbildung.

In zahlreichen zusammenfassenden Arbeiten werden Wachstum und Eigenschaften von Whiskerkristallen (Haarkristallen) beschrieben.¹⁾³⁾⁹⁾¹⁰⁾ Unter einfachen Bedingungen haben Graf und Weser¹¹⁾ in einer mit Silberoxid gepufferten Silbernitratlösung an Ag-Whiskern mit rechteckigem Querschnitt und einer Kantenlänge von 1 bis 10 μ m Lamellenwachstum beobachtet. Da an der Whiskerspitze nur eine oder wenige Lamellen gleichzeitig wachsen, bestand Aussicht, die vermuteten Überspannungsschwankungen hier zu beobachten.

Die entsprechend angestellten Experimente brachten jedoch ein schon von Graf und Weser¹¹⁾ berichtetes negatives Ergebnis. Bei einer Gesamtüberspannung von -5 bis -12 mV und einer während des Wachstums beobachteten Lamellenfrequenz von ein bis einigen Hz konnten keine gleichfrequenten Signale mit einer 0,5 mV übersteigenden Amplitude bei den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit entdeckt werden. Dabei waren Spannungserhöhungen ab 0,2 ms Dauer beobachtbar; der Registrierfilm wurde mit Geschwindigkeiten zwischen 7 und 360 cm/s bewegt. Die Einrichtungen des Meßplatzes, wie Abschirmungen, Verstärker und Oszillograph entsprachen den für die anderen Experimente weiter unten beschriebenen. Das zur Beobachtung während des Wachstums benutzte Mikroskopobjektiv UOW55/0,84 von Leitz hatte eine Apertur von 0,84. Der in die Lösung eintauchende Teil wurde glanzversilbert, da der Edelstahl der Fassung der oxidierenden Lösung nicht standhält.

Inzwischen liegen neuere Beobachtungen von Budewski, Bostanoff und Mitarbeitern vor¹²⁾. An versetzungsfreien Silber-Einkristallflächen, die nach der Kapillarmethode gezogen waren, wurden Überspannungsschwankungen bei der Bildung einer Wachstumsschicht beobachtet, aber nicht näher untersucht.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde im Zusammenhang mit den

obigen Messungen gefunden, daß in hochreinen, zusatzfreien Nitratlösungen globulistische Silberkristalle wachsen. Sowohl die Erscheinungen des Whisker- wie des Lamellenwachstums bleiben dabei aus. Auf einer genügend kleinen Elektrode wächst galvanostatisch nur ein einziger, von wenigen, mikroskopisch glatten Flächen umschlossener Kristall. Aus der Zähligkeit der Eigensymmetrie einzelner Flächen ergab sich eine aus (111) und (100) gemischte Tracht.

Der vorliegenden Arbeit stellte sich nun als weitere Aufgabe, die Kinetik der Kristallisation dieser kleinen Kristalle von mehreren μm Durchmesser während ihres Wachstums elektrochemisch zu untersuchen. Der Grund, warum gerade kleine Kristalle von 1 bis 10 μm Durchmesser untersucht wurden, lag hauptsächlich darin, daß die Kristallgestalt der Gleichgewichtsform (s.u.), soweit meßtechnisch möglich, nahe kommen und wenig Kristallbaufehler enthalten sollte.

II. Einführung einer Methode zur Untersuchung wachsender Kristalle

Die Grundbedingung für Experimente an Kristallen während ihrer Entstehung ist, daß das Wachstum für eine gewisse Zeit in ein stationäres übergeführt werden kann. Das muß in diesem Fall beinhalten: Zeitlich konstante Normalengeschwindigkeit der Flächen und Erhaltung von Tracht und Habitus.

Eine gleichbleibende zeitliche Änderung der flächennormalen Zentraldistanzen r_j verlangt beim elektrolytischen Wachstum für jede Kristallfläche j eine zeitlich konstante Stromdichte i_j , die aber im allgemeinen für die einzelnen Flächen unterschiedlich sein wird:

$$r_j = a \cdot i_j \cdot t \quad (1)$$

a ist ein Proportionalitätsfaktor der betreffenden Substanz. Es soll nun die Stromstärke-Zeitfunktion $I(t)$ ermittelt werden, die diese Wachstumsbedingung nach Gl (1) erfüllt.

Wenn sich ein beliebiger Polyeder im Wachsen stereometrisch ähnlich bleiben soll, gilt für die Stromdichteverteilung als Bedingung, daß der folgende Quotient für alle Flächen gleich ist:

$$\frac{i_j}{r_{jt}} = \frac{i_k}{r_{kt}} \equiv K \quad (2)$$

$j, k = 1$ bis N ; N = Anzahl der Flächen; r_{jt} sind die zu einem bestimmten, beliebig wählbaren Zeitpunkt t vorliegenden Zentraldistanzen. Da die Größen F_j ^{der Flächen} stereometrisch ähnlicher Körper den Quadraten ihrer jeweiligen Zentraldistanzen r_j proportional sind, gilt mit Gl. (1) :

$$F_j(t) = b_j \cdot [r_j(t)]^2 = a^2 \cdot b_j \cdot i_j^2 \cdot t^2 \quad (3)$$

Die b_j -Werte sind stets, also auch zu dem oben gewählten Zeitpunkt t gegeben durch:

$$b_j = \frac{F_j t}{r_{jt}^2} \quad (4)$$

Für die Stärke des gesamten, dem Kristall zugeführten Stromes I gilt:

$$I(t) = \sum_{j=1}^N I_j(t) = \sum_{j=1}^N F_j(t) \cdot i_j \quad (5a)$$

mit Gl (3):

$$I(t) = a^2 \cdot t^2 \cdot \sum_{j=1}^N b_j i_j^3 \quad (5b)$$

Der als Summe formulierte Faktor ist von der Zeit unabhängig; für ihn gilt mit Gl. (2) und (4):

$$\sum_{j=1}^N b_j i_j^3 = \sum_{j=1}^N \frac{F_{jt}}{r_{jt}^2} i_j \cdot r_{jt}^2 \cdot K^2 = K^2 \sum_{j=1}^N F_{jt} \cdot i_j \quad (5c)$$

Für die weitere Rechnung wird eine mittlere Stromdichte i definiert, sie ist anteilig über alle Flächen gemittelt:

$$i = \frac{\sum_{j=1}^N F_j i_j}{\sum_{j=1}^N F_j} \quad (6)$$

Damit folgt aus Gl. (5c):

$$K^2 \cdot \sum_{j=1}^N F_{jt} \cdot i_j = K^2 \cdot I_t = K^2 \cdot i \sum_{j=1}^N F_{jt} \quad (7)$$

K ist nach Gl. (2) dem i_j -Wert einer beliebigen Fläche proportional. Da die i_j -Werte nach Gl. (2) alle in einem festen Verhältnis zueinander stehen, ist K auch der mittleren Stromdichte i nach Gl. (6) proportional.

Damit ergibt sich für die zum galvanostatischen Kristallwachstum benötigte Stromzeitfunktion aus Gl. (5b):

$$I(t) = A \cdot i^3 \cdot t^2 \quad (8)$$

A ist eine nur von der Substanz und dem Kristallgitter abhängige Konstante.

Wie im experimentellen Teil dargestellt wird, zeigte sich, daß die untersuchten Kristalle über Schraubenversetzungen wuchsen, deren Stufen an der Oberfläche durch den Wachstumsvorgang zu Spiralen aufgerollt waren¹³⁾. Die Bedeutung der Elektrokristallisation mit einem parabelförmigen Stromzeitverlauf liegt nun darin, daß das auf der Kristalloberfläche durch den Wachstumsmechanismus entstehende Spiralsystem, dessen Windungsabstände eine Funktion der Stromdichte sind, sich zeitlich nicht mehr verändert, so daß daran ausgeführte Messungen mit Impulsreihen auf einen definierten und gleichbleibenden Oberflächenzustand bezogen werden können.

II. 1. Die Berechnung der Stromdichte einer einzelnen Strom-Zeit-Parabel

Allen Kristallen wurde näherungsweise die Gestalt eines idealen Oktaeders zugrundegelegt. Die Annahme wird in Kapitel VI.1 anhand der mikroskopischen Befunde diskutiert und begründet.

Bei $i = \text{konst}$ gilt für die Zentraldistanz r die Bedingung $dr/dt = \text{konst}$.

Die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung der Flächennormale ist für die Abscheidung eines einwertigen Kations:

$$\frac{r}{t} = \frac{i}{F} \cdot \frac{M}{D} \quad \begin{array}{l} M = \text{Molekulargewicht des Metalls} \\ D = \text{Dichte des Metalls} \end{array}$$

(9)

Im Falle des Oktaeders ist r der Radius des einbeschriebenen Kreises; die gesamte Oberfläche O des Kristalls ist dann:

$$O = 12 \sqrt{3} \cdot r^2 \quad (10)$$

Mit $I = i \cdot O$ lautet die gesuchte Funktion für das Oktaeder:

$$I(t) = 12 \sqrt{3} \cdot \frac{M^2}{D^2 F^2} \cdot i^3 \cdot t^2 \quad (11)$$

Diese Beziehung ist analog einer von Fleischmann und Thirsk für kugelförmige Kristalle angegebenen Gleichung.

II. 2. Parabelumschaltungen

Um an demselben wachsenden Kristall eine solche Strom-Spannungsabhängigkeit zu messen, bei der der Kristall sein System von Wachstumsspiralen auf verschiedene Stromdichten einstellen kann, müssen infolge der langsamen Einstellung des Spiralsystems mehrere Stromstärke-Parabeln nacheinander für nicht zu kurze Zeiten angewendet werden. Damit ergeben sich zeitliche Abläufe nach Abb. 1 und 2:

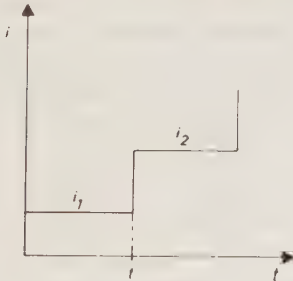


Abb. 1 Schematisches Stromdichte-Zeit-Diagramm

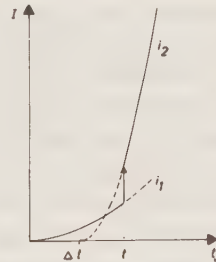


Abb. 2 Schematisches Stromstärke-Zeitdiagramm, i_1 u. i_2 = zugehörige Stromdichten in Abb. 1

Für die nachfolgenden Rechnungen wird ein Umschaltfaktor B definiert:

$$\frac{I_{2,t}}{I_{1,t}} = \frac{i_2}{i_1} \equiv B \quad 0 \leq B \leq \infty \quad (12)$$

Um die unmittelbar nach dem Umschaltezeitpunkt t herrschende Stromdichte i_2 einzubehalten, muß der weitere Verlauf von I_2 ebenfalls einer Parabel folgen, deren Beginn um die Zeitlänge Δt gegenüber dem Beginn der ersten Parabel ver-

schoben ist, sodaß mit Gl. (8) gilt:

$$I_1(t) = i_1^3 \cdot A \cdot t^2; \quad I_2(t) = i_2^3 \cdot A \cdot (t - \Delta t)^2 \quad (13a, b)$$

Diese rückwärts nach null verlängerte zweite Parabel muß die gleiche Fläche enthalten wie die erste Parabel; denn nur dann hat ein nach der ersten gewachsener Kristall bis zur Umschaltung das Volumen eines nach der zweiten gewachsenen Kristalls. Die Division von Gl. (13b) durch (13a), angewendet auf den Umschaltzeitpunkt t ergibt mit (12):

$$\Delta t = t - \frac{t}{B} \quad (14)$$

Möchte man im Gegensatz zum Vorigen die Strom-Spannungs-Abhängigkeit an einem wachsenden Kristall messen, ohne daß dieser sein Spiralsystem ändert, weil es an dem Kristall einen spannungseinstellenden Vorgang gibt, der schneller ist als die Einstellung des Spiralsystems, so muß die Stromumschaltung entsprechend schnell sein und braucht nur für kurze Zeitdauer vorgenommen zu werden. Wie sich aus dem experimentellen Teil ergibt, lag ein solcher Vorgang in der Einstellung der Adatomkonzentration tatsächlich vor. Es genügten Umschaltungen einer Zeitdauer von weniger als einer Millisekunde, für die keine gesondert hergestellten Parabeln, sondern nur Vielfache der Grundparabel angewendet zu werden brauchten, ohne daß Volumenfehler auftraten.

II. 3. Möglichkeiten zur Herstellung von Parabeln

Im Bereich der gängigen experimentellen Möglichkeiten liegen drei Verfahren zur Herstellung parabelförmiger Strom-Zeit-Funktionen der hier benötigten Art vor. Das einfachste ist die Multiplikation zweier linear mit der Zeit ansteigender Spannungen, welche mittels zweier gleichmäßig und synchron laufender Motorpotentiometer hergestellt werden:

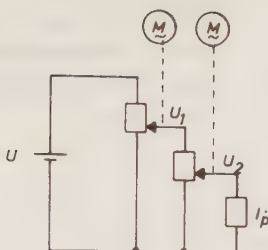


Abb. 3 Parabelherstellung durch Multiplikation.
 I_p = Parabelstrom.
 Zeichenerklärung s.S.
 26 f .

Es ist:

$$U_1 = a \cdot U \cdot t ; \quad U_2 = a \cdot U_1 \cdot t = a^2 \cdot U \cdot t^2 ;$$

a ist eine von den Motoren abhängige Geschwindigkeit in Potentiometerlängen pro Zeit. Der Vorteil des Verfahrens liegt in seiner Genauigkeit über große Zeiten. Seine Nachteile sind die schwierige Herstellung beliebiger Motorgeschwindigkeiten (Getriebeabstufungen), die benötigte große Anzahl von Motorpotentiometern bei Parabelumschaltungen und vor allem die Tatsache, daß sich bei den handelsüblichen Helixpotentiometern die Spannung stets in kleinen Sprüngen ändert aufgrund des Abgriffs an einer Drahtwicklung, was sich besonders zu Beginn des Durchlaufes bemerkbar macht.

Ein anderes, rein elektronisches Verfahren, welches in der vorliegenden Arbeit angewandt wurde, ist die zweifache Integration einer Konstantspannung. Man muß sich hierbei zweier Gleichspannungsverstärker mit Polaritätsumkehr bedienen. Besonders geeignet sind die heute in vielen Variationen auf dem Markt befindlichen Rechen- oder Operationsverstärker. Sie sind aufgrund der Bestückung mit Halbleitern mechanisch klein, verlustleistungsarm und für geringe Spannungen geeignet. Ihre hohe Verstärkung von meist 10^5 und die hohen Eingangswiderstände von rund $10^6 \Omega$ sind für die hier vorgesehene Anwendung unerlässlich. Abb. 4 zeigt die bekannte Prinzipschaltung der Integration ¹⁵⁾.

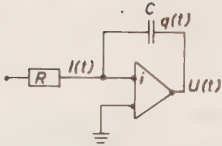


Abb. 4 Elektronische Integration. Erläuterungen im Text. Zeichenerklärung s.S. 26 f .

Aus der Abbildung folgt:

$$q_t = \int_0^t I(t) dt; \quad U_t = \frac{q_t}{C} \quad (15)$$

Bei diesen und den folgenden Berechnungen werden Eingangswiderstand und Verstärkung als unendlich groß angenommen; die dadurch verursachten Fehler gegenüber der praktischen Ausführung bleiben bei der hier vorgesehenen Anwendung um Größenordnungen unter den sonstigen Abweichungen, die in Kapitel VI diskutiert werden. Die Nachteile des zuletzt erwähnten Verfahrens liegen vor allem in dem Leckstrom des Kondensators, der stark und in schwer zu übersehender Weise von der Vorbehandlung abhängt, sowie in dem vom Eingang des Rechenverstärkers ausgehenden Störstrom.

Schließlich sei noch ein drittes Verfahren erwähnt, das in der Genauigkeit über beliebige Zeiten den anderen weit überlegen ist. Es handelt sich um eine zweifache "Integration" einer Konstantspannung durch Zählung nach folgendem Schema:

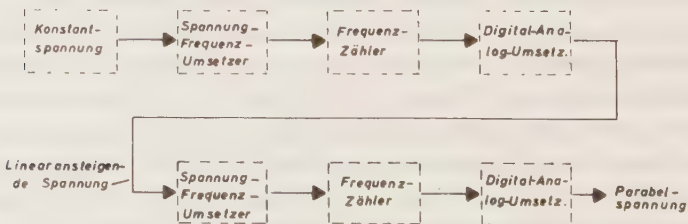


Abb . 5 Zur Herstellung von Parabelspannungen

Die Darstellung verdeutlicht gleichzeitig den apparativen Aufwand dieses Verfahrens.

II. 4. Parabelerzeugung und -umschaltung durch Integration

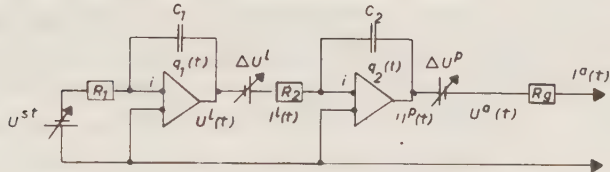


Abb. 6 Schema der Parabelerzeugung durch Integration.
Erläuterungen im Text. Zeichenerklärung s. S. 26f.

Für die erste Parabelspannung $U_1^p(t)$ sei die stationäre Spannung U^{st} gleich einem konstanten Wert U_1^{st} und ΔU^1 habe den Wert null, ebenso ΔU^p . Dann ist:

$$U_1^1(t) = \frac{q_1(t)}{C_1} = \frac{U_1^{st}}{T_1} t ; T_1 = R_1 C_1 ; T_2 = R_2 C_2 \quad (16)$$

$$U_1^a(t) = U_1^p(t) = \frac{q_2(t)}{C_2} = \frac{1}{T_2} \cdot \int_0^t U_1^1(t) dt = \frac{U_1^{st}}{2 T_1 T_2} t^2 \quad (17)$$

Soll zum Zeitpunkt t auf eine zweite Parabelspannung $U_2^a(t)$ umgeschaltet werden, die eine um den Faktor β größere Stromdichte hervorbringt, so gilt nach den Gleichungen (12) und (14) für die einzuschaltenden Beträge ΔU_2^1 und ΔU_2^p sowie für die Umschaltung von U^{st} :

$$U_{2,t}^a = \beta U_{1,t}^a \text{ zum Zeitpunkt } t, \text{ d.h.: } \Delta U_2^p = (\beta - 1) U_{1,t}^p \quad (18)$$

Mit Gl. (17), angewendet auf $U_{2,t}^a$ dividiert durch $U_{1,t}^a$, ergibt sich:

$$U_2^{st} = \beta \cdot U_1^{st} \frac{t^2}{(t - \Delta t)^2} = \beta^3 U_1^{st} \quad (19)$$

Mit Gl. (16) und (19):

$$U_{2,t}^1 = \beta \frac{t}{t - \Delta t} U_{1,t}^1 = \beta^2 U_{1,t}^1 ; \Delta U_2^1 = (\beta^2 - 1) U_{1,t}^1 \quad (20)$$

Nach diesen Beziehungen lassen sich beliebige Folgen von Parabeln herstellen.

Um einen gewachsenen Kristall anodisch galvanostatisch aufzulösen, sind noch weitere Umschaltungen erforderlich, vgl. Abb. 6 u. 7. Zur Vereinfachung wurde dabei angenommen, der Kristall werde anfänglich mit der gleichen Stromdichte abgebaut, mit der er direkt zuvor entstanden ist. Die parabelförmige Ausgangsspannung im Zeitpunkt t der Umschaltung, U_t^a , muß auf den anodischen Wert

$$U_{+,t}^a = -U_t^a$$

gebracht werden. Das erfordert eine momentane Umpolung von ΔU^p und C_2 . Dadurch wirkt der von der ersten Integration kommende Strom $I^1(t)$ von nun an als Entladestrom, so daß $U_+^p(t)$ parabelförmig fällt. Allerdings muß von da an auch $U_+^1(t)$ linear fallen, weshalb gleichzeitig mit den anderen Umschaltungen U^{st} umgepolt werden muß; es gilt also:

$$U_{+,t}^1 = U_t^1$$

$$U_+^{st} = -U^{st}$$

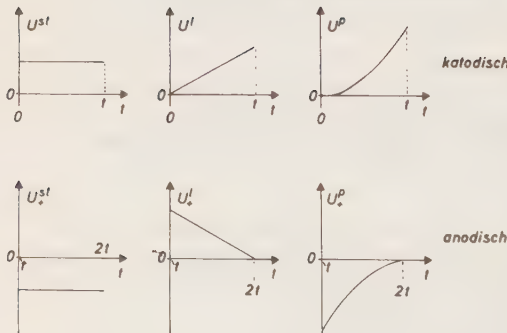


Abb. 7

Umschaltung der Integration von kathodischer auf anodische galvanostatische Kristallisation, schematisch. Die Vorzeichen sind auf die kathodische Integration bezogen. Vgl. auch Abb. 6. Näheres im Text.

Das Programm der außerdem möglichen anodischen Parabelumschaltungen bezüglich der Stromdichte kann in spiegelbildlicher Folge rückwärts ablaufen, d.h. mit den gleichen ΔU^1 - und ΔU^P -Beträgen wie beim Wachstum des Kristalls, und mit den selben Zeitintervallen.

Schließlich kann mit dem galvanostatischen Widerstand R_g in Abb. 6 aus der Parabelspannung der zum Wachstum benötigte Parabelstrom I^a hergestellt werden, sofern die Spannung U_m am Meßobjekt klein gegenüber auch den Anfangswerten der Ausgangsspannung $U^a(t)$ ist, (vgl. auch Abschnitt III.3, insbesondere Abb. 13, S. 37).

II. 5. Die Größe der Einkristalle

Der galvanostatisierende Widerstand R_g in Abb. 6 muß aus zwei Gründen dem Meßobjekt räumlich eng benachbart sein. Einmal wegen der Leitungskapazität, die dem Meßobjekt parallel liegt und dessen Kapazitätsmessung erschweren würde; zum anderen wegen der gemeinsamen Abschirmung. Es ist deshalb apparativ schwierig, R_g mittels Relais' zusammen mit den Parabelumschaltungen zu wechseln. Dies hat einen Einfluß auf die erreichbare Größe des Kristalls.

Im Zuge eines parabelförmigen Strom-Zeit-Verlaufes steigt die Spannung U^a an R_g quadratisch mit der Zeit an und erreicht schließlich apparativ schwer zu beherrschende Werte, die bei mehreren 100 V liegen. Der zu U^a proportionale Parabelstrom kann also während einer Messung einen bestimmten Größenbereich nicht überschreiten, d.h. der erreichbaren Kristallgröße ist bei vorgegebenen Stromdichten eine Grenze gesetzt. Mitbedingend dafür ist noch die Tatsache, daß auch eine untere Grenze für U^a besteht, die von der Spannung am Meßobjekt und der Bedingung der Galvanostatik vorgezeichnet wird. Unterhalb einer bestimmten Spannung U^a ist die Messung nicht genügend galvanostatisch.

Nur eine über unbegrenzt lange Zeiten ausführbare Integration mit sehr langsamem Anstieg von U^a , die mit dem ange-

wandten Verfahren, wie erläutert, elektronisch nicht erreichbar ist, würde zu beliebig großen Kristallen führen können.

Hier liegt eine der Gründe, warum nur kleine Kristalle, und dann ausschließlich diese, untersucht wurden. Ein weiterer Grund liegt darin, daß bei kleineren Kristallen von einigen μ m Durchmesser eine angenäherte Gleichgewichtsform¹⁶⁾ mit atomar glatten, niedrig indizierten G-Flächen^{17) 48)} erwartet werden kann. Beim Silber besteht diese nach der Stranski-Kossel Theorie unter Berücksichtigung erstnächster Nachbarn aus (111)- und (100)-Flächen, unter Berücksichtigung zweitnächster Nachbarn zusätzlich noch aus (110)-Flächen¹⁷⁾. Eine solche Tracht wurde auch tatsächlich beobachtet. Dies ist in Abschnitt VI.1.B näher erläutert.

Die Thomson-Gibbsche Gleichung lautet bei Anwendung auf einzelne Kristallflächen entsprechend dem Wulffschen Satz, wenn die Freie Enthalpie in elektrischen Größen ausgedrückt wird:¹⁹⁾

$$\eta_{k,i} = - \frac{2\sigma_i V}{z \cdot F \cdot r_i} \quad (21)$$

σ = Oberflächenarbeit der Fläche i, (erg/cm²)

V = Molvolumen

z = Ionenladung

r_i = Zentraldistanz der Fläche i

$\eta_{k,i}$ ist eine Kristallisationsüberspannung der Fläche i. An der Gleichgewichtsform sind diese Überspannungen alle gleich groß, entsprechend einem für alle Flächen gleichen Wert von $\frac{\sigma_i}{r_i}$. Besitzt aber eine Fläche z.B. eine zu große Zentraldistanz r_i , so wird ihre kathodische Überspannung kleiner als die der anderen Flächen, dadurch wirkt sie diesen gegenüber als Anode und wird durch Lokalströme auf das ihr zukommende r_i abgebaut.

Diese selbständige Einstellung der Gleichgewichtsform läuft

aber nur dann ab, wenn der Kristall nicht zu groß geworden ist, so daß noch genügend große Überspannungsunterschiede nach der Thomson-Gibbschen Gleichung bestehen. An einem Silberkristall von z.B. $1\mu\text{m}$ bzw. $10\mu\text{m}$ Durchmesser herrscht eine auf der Größe beruhende Überspannung von etwa 0,4 bzw. 0,04 mV, wenn $G = 10^3 \text{ erg.cm}^{-2}$ angesetzt wird.

Wenn sich auch an einem in einigen Minuten gewachsenen Kristall aufgrund der erreichten Größe von mehreren μm Durchmesser die Gleichgewichtsform in dieser kurzen Zeit nicht mehr voll einstellen kann, so hat der Kristall doch, als er kleiner war, das Stadium der Gleichgewichtsform durchlaufen, und es ist zu erwarten, daß er jene beim galvanostatischen Weiterwachsen nicht sogleich verliert.

Kristalle von wenigen μm Durchmesser bieten zudem den Vorteil, daß sie der Blockgröße der Mosaikstruktur nahekommen^{20) 21) 22)}. Sie besitzen auch aus diesem Grunde weniger Kristallbaufehler als größere Realkristalle.

Schließlich ist das Studium sehr kleiner Einkristalle von wenigen μm Durchmesser noch im Hinblick auf die bei der Kristallisation auftretenden "Subindividuen" (H. Fischer³⁾) und Sonderformen wie Wachstumsschichten bzw. Whisker von besonderem Interesse, denn letztere sind räumlich von gleicher Größenordnung.

III. Der Meßplatz

1. Die extremen meßtechnischen Anforderungen des vorliegenden Problems

Wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt, liegt die günstigste Größe der Einkristalle für die hier ausgeführten kristallisationskinetischen Untersuchungen in einem Intervall von etwa 0,1 bis $1\mu\text{m}$ Durchmesser, doch sind auch noch in dem daran anschließenden Intervall bis $10\mu\text{m}$ Durchmesser ausreichende Verhältnisse zu erwarten.²³⁾ Da die experimentel-

len Schwierigkeiten elektrischer Messungen an Objekten dieses Größenbereiches mit der Verkleinerung derselben stark wachsen, und da außerdem noch eine Lichtmikroskopische Untersuchung der Kristalle nötig war, wurden die Messungen an Kristallen ausgeführt, die im Größenbereich von 1 bis 10 μm Durchmesser wuchsen.

Aber auch Kristalle dieser Größe stellen noch, bedingt durch ihre räumliche Kleinheit, extreme meßtechnische Anforderungen, weil die Absolutbeträge der elektrischen Meßgrößen von den elektrischen Störgrößen der am Meßobjekt angeschlossenen Elektrolyse - und Anzeigeeinrichtungen nicht mehr genügend Abstand haben. So erreicht die zu messende Phasengrenz-Kapazität zwischen einem Kristall von 1 μm Durchmesser und der Elektrolytlösung nur einige 10^{-12} F und damit bereits ungefähr die Kapazität einer Leitungslänge von einigen cm bei üblichen Koaxialkabeln. Um doch noch eine Kapazitätsmessung zu ermöglichen, ist also eine besondere räumliche Anordnung nötig. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß der zwecks Spannungsmessung dem elektrolytisch wachsenden Kristall entzogene Strom klein gegenüber dem Wachstumsstrom sein muß. Bei den kleinen Kristallen beträgt letzterer einige 10^{-9} A und ist damit bereits in der Größenordnung des Störstroms (Gitteranlaufstromes) üblicher Meßverstärker des hier benötigten Frequenzumfangs von 500 kHz. Auch die durch mechanische Erschütterungen verursachten elektrostatischen Ströme in den geschirmten Leitern und die auf gleiche Weise entstehenden Änderungen der Kontaktspannungen an steckbaren Übergangsstellen wirken sich ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aufgrund des äußerst hochohmigen Meßobjekts von rund $10^7 \Omega$ störend aus. Die hier geforderte Messung von Spannungen der Größenordnung 10^{-3} V in einem derart hochohmigen Meßkreis stellt besondere Anforderungen auch an die Abschirmung, sowohl gegenüber der Hochfrequenz des Nachrichtenverkehrs wie auch gegenüber niederfrequenten Magnetfeldern der Netzversorgung; außerdem dürfen keinerlei Masseschleifen (Erdschleifen) vorliegen.

Meßtechnische Schwierigkeiten und der zu ihrer Überwindung nötige apparative Aufwand werden aber nicht nur von der räumlichen Kleinheit des Meßobjekts verursacht, sondern auch von der Notwendigkeit, größere Programme an elektrischen Meßgrößen in kürzester Zeit zu gewinnen. Denn um Unregelmäßigkeiten im Wachstum der einzelnen Kristalle erkennen und ausschalten zu können, müssen die aufeinander bezogenen Stromspannungskurven jeweils von einem und demselben wachsenden Kristallindividuum erhalten werden; währenddessen soll sich die Größe desselben möglichst wenig ändern. Einer solchen Forderung kann nur mit einem schnellen und deshalb automatisch ablaufenden Meßprogramm entsprochen werden. Das führte zu der weiter unten beschriebenen elektronisch programmierten Messung.

III. 2. Die praktische Herstellung der Impulsfunktionen

A. Das Strom-Zeit-Schema

Wie bereits unter II.2 angedeutet, sind für die Messung einer Strom-Spannungs-Kurve bei gleichbleibendem Wachstumsstufenabstand schnelle Umschaltungen erforderlich. Zu diesem Zweck wurden aus der Parabelspannung mit Hilfe eines Verstärkers Vielfache hergestellt, die für kurze Zeit anstelle der Parabel eingeschaltet wurden. Durch einen solchen Multiplikationsimpuls verändert sich zwar auch das Spiralsystem der Stufen auf der Kristalloberfläche, jedoch kann auf den Zeitpunkt der Umschaltung extrapoliert werden, sofern die erforderliche Zeit zur Umschaltung kurz gegenüber der zur Veränderung der Oberfläche ist. Dies konnte mit quecksilberbenetzten Schaltern erreicht werden, die eine Anstiegszeit von $t_a = 1 \mu s$ ergaben.

Nach einem jeden Multiplikationsimpuls ist eine genügend lange Erholzeit erforderlich, während welcher sich das Spiralsystem wieder auf den stationären Wert einstellt. Daraus ergibt sich das folgende Strom-Zeit-Schema:

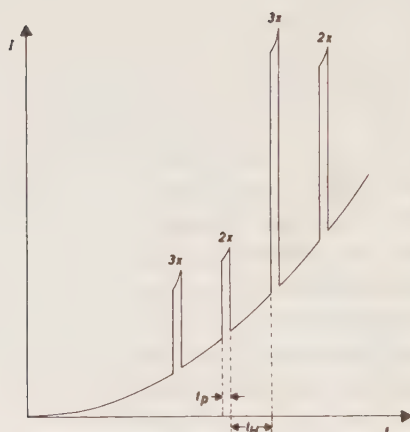


Abb. 8 Stromverlauf mit Impulsseries, schematisch.
 I = Stromstärke, t = Zeit . 2 x bzw. 3 x :
 Multiplikationsimpulse mit zwei- bzw. drei-
 facher Stromdichte der Grundparabel. t_p =
 Impulsdauer , t_H = Ausheilzeit. Bei der An-
 wendung war stets $t_p \ll t_H$.

III. 2 B. Der Parabelgenerator

Die benötigte Impulsfunktion wurde aus zufälligen Gründen
 in zwei getrennten Einheiten hergestellt; In dem Parabel-
 generator nach Abb. 9 und 11 und in dem nachgeschalteten
 Funktionsimpulsverstärker nach Abb. 12 . Der Schaltplan
 des Parabelgenerators ist die praktische Ausführung des
 einfachen Prinzipplanes von Abb. 6 , wie er in Abschnitt
 II. 4. erläutert ist.

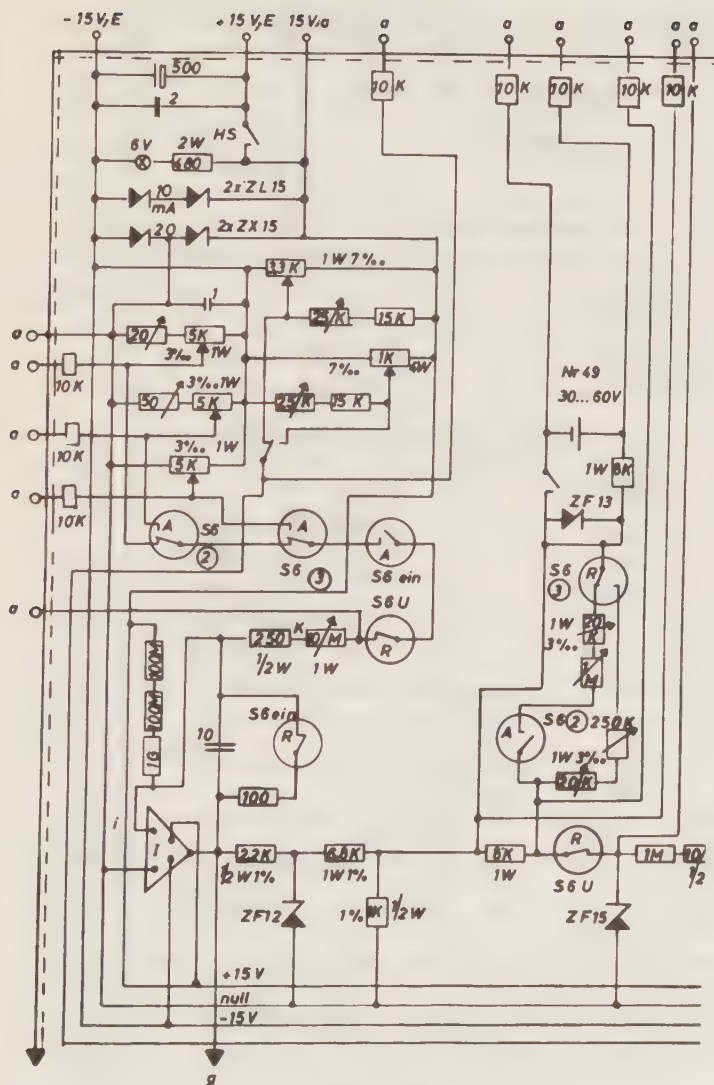
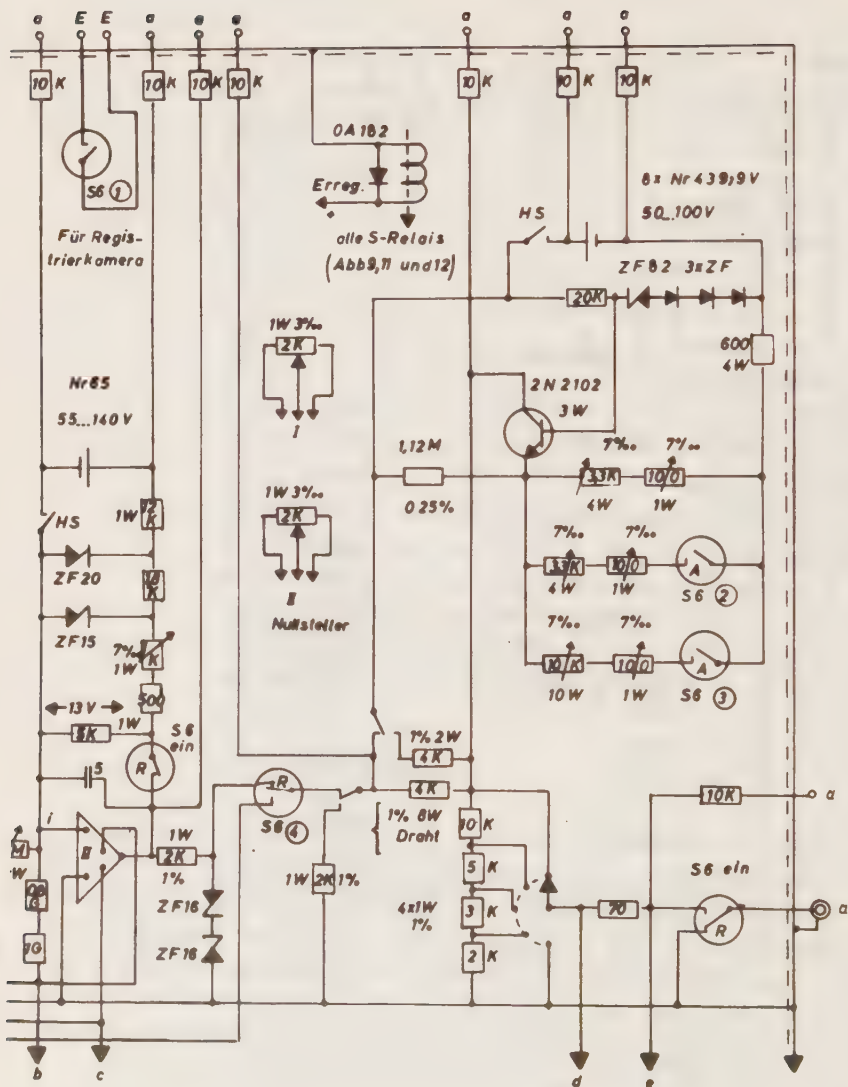


Abb. 9 Parabelgenerator, mit geringen Vereinfachungen,
1. Hälfte. Zeichenerklärung s.S. 26 f; a = Ausgang,
E = Eingang. Weitere Erläuterungen s.S. 28 ff.
Fortsetzung dieser Abbildung auf nachfolgender Seite.



Fortsetzung der Abb. 9 von voriger Seite.

Zeichenerklärung zu den elektrischen Bauplänen

	lösbare Verbindungsstelle, z.B. Buchse
	koaxial abgeschirmte Buchse Type BNC
	Schalter
	Relais mit folgenden Einzelheiten: A = Arbeits-, R = Ruhekontakt; S bzw. C = Siemens-Telegraphenrelais bzw. Clarerelais mit quecksilberbenetzten Kontakten; 6 bzw. 4 = Erregung mit 6 bzw. 4 Volt; U bzw. ein, 1, 2, 3, oder 4 = Relaiserregung von diesen Punkten in Abb.11
	Relaiskontakt mit zugehöriger Erregerspule, schaltet bei angegebener Polung in Pfeilrichtung
	Signallampe
	Kondensator in μF nominal, wenn nicht anders angegeben
	Elektrolytkondensator in μF nominal, wenn nicht anders angegeben
	selbsttätig variierende Kapazität
	Widerstand, $1/4$ W und in Ohm nominal, wenn nicht anders angegeben
	einstellbarer Widerstand
	selbsttätig variierender Widerstand
	Widerstand mit einstellbarem Abgriff (Potentiometer). Mit Prozentangabe: Drahtpotentiometer mit prozentualer Auflösung.



galvanische Spannungsquelle, wenn nicht anders
angegeben: Varta-Trockenbatterien



einstellbare Spannungsquelle



selbsttätig variierende Spannungsquelle



Halbleiterdiode



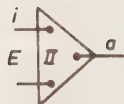
Zenerdiode



pnp-Transistor



npn-Transistor



Gleichspannungsverstärker; E = (Differenz-)Eingang;
a = Ausgang; i = Umkehreingang; I = Modell 1517,
II = Modell 1516, III = Modell 3009/15C, alle von
Burr-Brown, USA.



Endungen untereinander in Kontakt



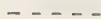
Taster



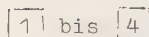
Lautewerk



Synchronmotor



mechanische Verbindung



Schmitt-Trigger Nr. 1 bis Nr. 4

HS

Hauptschalter

Erläuterungen zum Schaltplan des Parabelgenerators (Abb.9)

Links oben in Abb. 9 ist dargestellt, wie aus der einkommenden erdfreien 30 V-Gleichspannung mittels Zenerdioden die für die Rechenverstärker, Schmitt-Trigger u.a.m. benötigten erdsymmetrischen Spannungen von + 15 V und - 15 V erzeugt werden. Nach unten anschließend ist gezeigt, wie mittels Potentiometernetzwerken die drei stationären Spannungen für den Eingang der 1. Integration, sowie die Konstantspannung, die statt der Parabelspannungen für die Elektrolyse benutzt werden kann, eingestellt werden. Zur Einstellung können die Spannungen außen gemessen werden. Um fehler- und kurzschlußfest und unempfindlich gegen HF-Einleitung zu werden, sind den nach außen geführten Meßpunkten jeweils 10 k Ω -Widerstände vorgeschaltet; eine 1 0/100 genaue Messung hat deshalb mit einem Instrument mit einem Eingangswiderstand von mindestens 10 M Ω zu erfolgen.

In der Darstellung folgen nach unten die Relais' für die Einschaltung, Unterbrechung und Umschaltung der stationären Spannungen, sowie das RC-Glied und das Löschrelais der 1. Integration. Links unten ist der Rechenverstärker der 1. Integration dargestellt. Sein Störstrom wird mittels einer Stromeinspeisung über Höchstohm-Widerstände soweit möglich kompensiert; sein Ausgang wird durch eine Spannungsbegrenzung mittels Zenerdiode vor Überlastung geschützt. Nach einer Spannungsteilung auf 1/10 folgt die Spannungsaddition ΔU^1 für die 2. und 3. Parabel (vgl. Abschn. II.4 und Abb.6). Die Erzeugung der dafür benötigten Spannung durch eine parallele Zenerdiode ist darüber dargestellt. Die linear mit der Zeit ansteigende Spannung gelangt über eine Spannungsbegrenzung zum 2. Rechenverstärker, wo sie erneut integriert wird. Diese Integration beginnt bei + 13 V, der Anfangsspannung des integrierenden Kondensators; deren Erzeugung mit einer doppelten Zenerdioden-Parallelschaltung ist darüber dargestellt.

Nach einem Überlastungsschutz des Rechenverstärkers folgen

rechts die Spannungsadditionen für die 2. und 3. Parabel, deren konstante Beträge ΔU^p zu der quadratisch mit der Zeit ansteigenden Spannung hinzukommen. Die zugehörige Spannungsquelle ist rechts oben dargestellt. Sie ist als Konstantstromquelle ausgebildet, weil der Lastwiderstand der Parabelspannung von $20 \text{ k}\Omega$ relativ niedrig gegenüber den betreffenden Längswiderständen von 2 und $4 \text{ k}\Omega$ ist. Der Rechenverstärkerausgang dagegen wirkt als lastunabhängige Spannungsquelle; sein Ausgangswiderstand (Innenwiderstand) von $5 \text{ k}\Omega$ ist wegen der durch den Kondensator bewirkten vollen Gegenkopplung durch den Verstärkungsfaktor von rund 10^5 zu dividieren.

Funktionell gilt für die Addition von ΔU^p die Ersatzschaltung der Abb. 10.

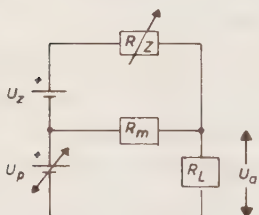


Abb. 10

Zur Addition von Spannungen.

R_L = Lastwiderstand, R_m = Längswiderstand. U_p und U_a siehe Abb. 6, S. 17. Zeichenklärung s. S. 26f. Weitere Erläuterung im Text.

Die Kirchhoffschen Sätze ergeben für die hier interessierenden Ausgangsspannung U_a als Funktion der Kondensatorspannung U_p der 2. Integration:

$$U_a = U_p \frac{R_m R_L + R_L R_z}{R_m R_L + R_m R_z + R_L R_z} + U_z \cdot \frac{R_m R_L}{R_m R_L + R_m R_z + R_L R_z} \quad (22)$$

U_z und U_p sind nur in der eingezeichneten Polarität positiv zu rechnen.

Für zwei Grenzfälle wird die Funktion $\left(\frac{dU_a}{dU_p} \right)_{U_z}$ unabhängig von R_z , wie es zur Übertragung der in der Parabelerzeugung

vorkommenden linearen und quadratischen Spannungs-Zeit-Verläufe erforderlich ist. Für den Grenzfall $R_1 \longrightarrow \infty$ wird $\left(\frac{dU_a}{dU_p} \right)_{U_z} = 1$ und es ist:

$$U_a = U_z \frac{R_m}{R_m + R_z} + U_p \quad (23)$$

U_p wird voll wirksam und der wirksame Anteil von U_z entspricht der Spannungsteilung durch R_z und R_m . Dieser Grenzfall wurde bei den Additionen ΔU^1 zur linear ansteigenden Spannung angenähert verwirklicht. Für den Grenzfall $R_z \longrightarrow \infty$ wird:

$$U_a = \frac{U_z}{R_z} \cdot \frac{R_1 R_m}{R_m + R_1} + U_p \frac{R_1}{R_m + R_1} \quad (24)$$

U_z/R_z ergibt einen Konstantenstrom, dessen Spannungsabfall an der Parallelschaltung von R_m und R_1 wirksam wird, während U_p durch die Hintereinanderschaltung von R_m und R_1 heruntergeteilt wird. Dieser Fall ist bei den Additionen zur Parabelspannung ΔU_p angenähert verwirklicht. Dabei fungiert statt des großen Widerstandes ein Transistor mit Gegenkopplung, weil dann U_z klein gehalten werden kann (Abb.9).

Bevor die im Parabelgenerator erzeugte Funktion herausgeführt wird, ist noch eine weitere Spannungsaddition für die Signalabnahme vorgesehen; sie ist rechts unten abgebildet und wird später noch besprochen. Sie wird wieder mittels des oben dargestellten ersten Grenzfalles

$R_1 \longrightarrow \infty$ bewerkstelligt.

Erläuterungen zum Schaltplan des Parabelgenerators
2. Hälfte (Abb. 11)

Die andere Hälfte der Darstellung des Parabelgenerators zeigt Abb. 11. Hier werden die benötigten Umschaltungen veranlaßt und die dazu nötigen Zeitintervalle hergestellt. Die linear mit der Zeit ansteigende Spannung aus der 1. Integration gelangt über g in das Einstellnetzwerk für die Auslösespannung der Schmitt-Trigger²⁴⁾, welche die Parabelumschaltungen vornehmen. Zur ankommenden Spannung können beliebig einstellbare Spannungswerte zwischen + 0,7 bis - 13 V addiert werden. Damit wird die Auslösespannung, die für alle vier Schmitt-Trigger etwa gleich liegt, zu verschiedenen Zeiten erreicht. Das u.a. zur Strombeschränkung möglichst hochohmig ausgelegte Einstellnetzwerk erfordert eine Stromverstärkerstufe (Kollektorstufe) vor jedem Schmitt-Trigger. Zur Fernhaltung der eingestellten negativen Vorspannungen und der positiven Endspannungen des Sägezahnes $U_1(t)$ sind noch Begrenzungen mit Dioden und Zenerdioden angebracht. Die Ausgänge der Schmitt-Trigger [1] bis [4] laufen zur galvanischen Trennung über Relais', um die Einstreuung von Schaltspitzen aus dem 6 V-Netz in das ± 15 V-Netz zu verhindern.

Nach unten folgt die Darstellung von Anzeige-, Prüf- und Schalteinrichtungen. Diese ermöglichen u.a., jeden Ausgang auf das Unterbrecherrelais U zu leiten, denn nur so läßt sich der Lauf der Spannungen in den Integrationen zum Auslösepunkt der Schmitt-Trigger stoppen, um die Momentanwerte zu messen; aus diesen ergeben sich dann die zur Parabelumschaltung erforderlichen Spannungen ΔU^1 und ΔU^D nach Gl. (18) und (20).

Rechts unten wird der zur Vermeidung von Induktionen in den Kontakten besonders abgerundete Schaltimpuls für die im Abschnitt III.4 beschriebene Nulltastung erzeugt und über die Koaxbuchse a, N herausgeführt. Darüber wird die

Zusatzspannung für die Signalabnahme hergestellt und geschaltet; sie wird zum Ausgang der Parabelspannung in Abb. 9 geleitet, wie dort angedeutet wurde. Diese Zusatzspannung ergibt an dem galvanostatischen Widerstand R_g einen zur Parabel zusätzlichen Strom, der zum Meßobjekt fließt. Dieser ist so zu bemessen, daß er ungefähr so groß ist wie der während der Messung vom Meßobjekt zur Anzeigeeinrichtung fließende Strom, welcher ja sonst, über die ganze Wachstumszeit aufintegriert, an dem Kristall schließlich zu falschen Volumen, verringerter Oberfläche und damit zu einer Stromdichte führen würde, die größer als die nach der Berechnung angesetzte ist.

Unvermeidliche Temperaturschwankungen wirken sich besonders auf das Einstellnetzwerk des Auslösezeitpunktes der Schmitt-Trigger und auf die Nullpunkteinstellung der Parabelspannungen aus, weil die Zenerspannungen und die Basisströme der Halbleiter in größerem Maße als die Werte anderer elektrischer Bauteile Temperaturfunktionen sind. Deshalb wurde die Temperatur des Parabelgenerators mittels einer mehrstufigen Heizung und zweier Gebläse auf $29,8 \pm 0,1^\circ \text{C}$ konstant gehalten; die Regelung erfolgte über ein Kontaktthermometer mit einem Relais Typ Fe von Haake.

III. 2 C. Der Funktionsimpulsverstärker

Der Funktionsimpulsverstärker wurde wie der ihm vorgeschaltete Parabelgenerator selbst aufgebaut. Ein Blockschaltbild des ganzen Meßplatzes findet sich in Abschnitt III.5.

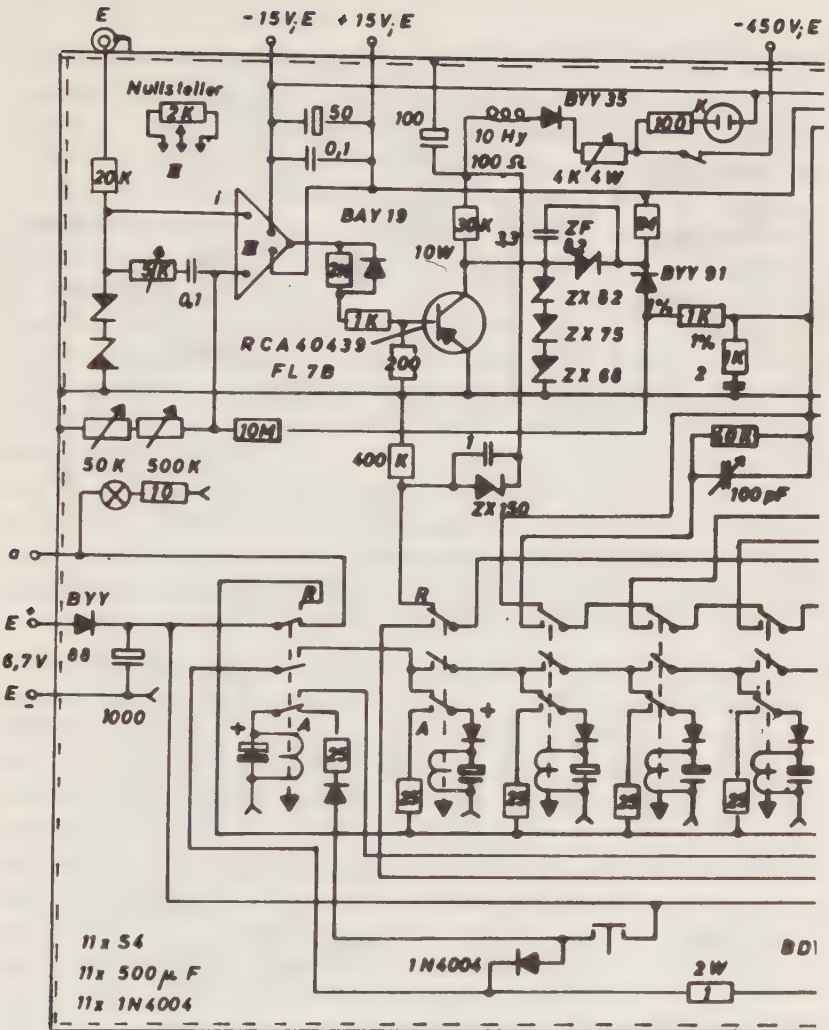


Abb. 12 Funktionsimpulsverstärker, mit geringen Vereinfachungen. E = Eingang, a = Ausgang. Zeichenerklärung s.S. 26 f. Beschreibung auf S. 35 ff. Fortsetzung dieser Abb. auf nachfolgender Seite.

Erläuterungen zum Schaltplan des Funktionsimpulsverstärkers
Abb. 12

Die oben links einkommende Parabelspannung geht nach einer Spannungsbegrenzung auf den Umkehr-Eingang des Rechenverstärkers Nr. III. Dieser bildet mit dem nachfolgenden Transistor ein Regelsystem, da über beide eine Gegenkopplung auf den nicht umkehrenden Eingang des Rechenverstärkers besteht. Die Spannung am Kollektor des Transistors ist dadurch über den ganzen Aussteuerbereich ein konstantes, an der Gegenkopplung einstellbares Vielfaches der einkommenden Parabelspannung. Zur Beseitigung von Eigenschwingungen des Regelsystems wird die Wechselspannungskomponente des Gegenkopplungssignals über eine einstellbare Verzögerung (Phasendrehung) auf den Umkehreingang des Rechenverstärkers geleitet. Damit wird eine Bandbreite von 4 kHz erhalten. Mit den rechts neben dem Verstärker gezeichneten Dioden werden Spannung und Polarität begrenzt; das Potential des voll durchgesteuerten Transistors wird hier auf null heruntergezogen. Darüber ist die Siebung, Anzeige, Schaltung und Polaritätsbegrenzung der Versorgungsspannung dargestellt.

Aus der verstärkten Parabelspannung negativen Vorzeichens werden mehrere Bruchteile gewonnen, desgleichen werden mehrere, allerdings stationäre, positive Spannungen hergestellt. Diese Spannungspunkte sind durch Kondensatoren für entsprechend kurze Zeiten potentialfest und durch kleine Widerstände in Richtung des mit Leitungsinduktivitäten behafteten Impulsverbrauchers schwingungsgedämpft. Die Spannungen werden von dem, den unteren Teil der Abbildung ausfüllenden, '11 Relais' enthaltenden Schrittschaltwerk der Reihe nach zu den beiden gegeneinanderschaltenden Clarerelais C-1031 geleitet, welche sie in Form kurzer Impulse auf die rechts außen angedeutete koaxiale Ausgangsbuchse P— a der Parabelspannung geben (Multiplikationsimpulse). Hierbei muß der stationäre Parabelstrom, der über einen $4,8 \text{ M}\Omega$ - Widerstand vom Regelverstärker ankommt, von den während des

Impulses angetasteten potentialfesten Punkten übernommen werden. Vor der Ausgangsbuchse befindet sich noch ein extra Relais zur Erzeugung des Nullimpulses, der dadurch von anderer Dauer sein kann als die Multiplikationsimpulse. Ein weiteres Relais ermöglicht den Keimbildungsimpuls. Außerdem ist noch der benutzte Schreiberausgang S dargestellt.

Die weiterschaltenden Impulse des in Löschstellung gezeichneten Schrittschaltwerkes kommen, wie alle externen zeitrichtigen Signale, aus Tektronix-Impulsgeneratoren. Diese haben die elektrische Masse des Gerätewagens, welche mit der Hauserde verbunden ist. Alle anderen Stromkreise des Meßnetzes, z.B. die Masse (das Gehäuse) des Parabelgenerators, des Funktionsimpulsverstärkers, der Meßschaltung und des Vorverstärkers, sowie die Versorgungsspannungen sind isoliert aufgestellt bzw. erdfrei. Sie sind nur über die von Gerät zu Gerät fortlaufende Abschirmung der Multiachskabel geerdet, dadurch sind keine Erdschleifen vorhanden. Deshalb bringt aber eine Verbindung des Schrittschaltwerkes mit den Tektronixgeneratoren eine solche störende Brumm-schleife; diese wurde nun dadurch unwirksam gemacht, daß der Eingang, wie rechts unten gezeichnet, hochohmig ausgeführt und mit einem dreistufigen Stromverstärker ausgestattet wurde.

Der funktionell wichtigste Teil des Schrittschaltwerkes ist die Kombination aus einer stoßbelastbaren Diode und dem wicklungsparallelen Kondensator. Letzterer kann durch einen stromstarken Impuls aufgeladen werden, welcher kürzer ist, als die Zeitkonstante L/R des S 4 - Relais, das deshalb erst nach dem Ende des wenige ms langen Impulses anzieht. Dadurch kann innerhalb weiter Toleranzen erreicht werden, daß ein zweites Relais erst durch einen weiteren Impuls geschaltet wird.

III. 3. Der Impulsgalvanostat

Der Konstantstrom wurde nach dem einfachen, altbewährten

Verfahren des großen Vorwiderstandes hergestellt, wie in Abschnitt II.4 angedeutet. Die Anordnung muß aber im vorliegenden Fall abgeändert werden, weil kurze galvanostatische Impulse unter besonderen Bedingungen übertragen werden sollen.

III. 3 A. Der Einfluß der Widerstandskapazität

Abb. 13 zeigt schematisch das Verhältnis, in dem der hier in Betracht kommende galvanostatisierende Widerstand R_g , das Meßobjekt und die Anzeigeeinrichtung zueinander stehen.

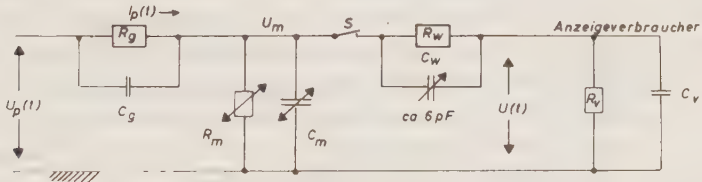


Abb.13 Zur Funktion d. Impulsgalvanostaten. Zeichenerkl. S.26.

An der linken Seite liegen niederohmig die Parabelimpulse $U_p(t)$ an. Der Widerstand R_g ist mit einer durch seine räumlichen Abmessungen bedingten Parabelkapazität C_g behaftet. R_m und C_m sind die zu messenden Größen; R_w und C_w bilden eine auf den Anzeigeverbraucher $R_v \rightarrow C_v$ abgestimmten Abschwächer.

R_m ergibt sich stationär aus:

$$R_m = \frac{U_m}{I_p}; \quad U_m = U \cdot \frac{R_w + R_v}{R_v}; \quad I_p = \frac{U_p}{R_g}$$

C_m wäre ohne Berücksichtigung von C_g in bekannter Weise aus der abgeschrägten Widergabe eines als $J_p(t)$ eingegebenen Rechteckimpulses zu erhalten:

$$C_m = \frac{I_p}{\left(\frac{dU_m}{dt}\right)_{t=0}} - \frac{C_w \cdot C_v}{C_w + C_v} - C_s \quad (25)$$

C_s = Nicht eingezeichnete, unvermeidliche Schaltkapazität parallel zu C_m in Abb. 13.

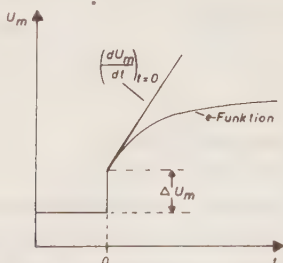


Abb. 14: Impulswiderrgabe durch verstimmten Impulsspannungsteiler in Form eines galvanostatisierenden Widerstandes mit Parallelkapazität. Die Symbole beziehen sich auf Abb. 13.

Bei Vorhandensein einer Kapazität C_g ist Gl. (25) nicht mehr anwendbar; es entsteht mit dem Meßobjekt eine, allerdings nicht abgestimmte, Impulsspannungsteilung. Abb. 14 zeigt schematisch den verstimmt wiedergegebenen Impuls, wie er in diesem Fall auch experimentell auftrat. Prinzipiell könnte auch hieraus C_m bestimmt werden, sofern die Anordnung nur als Ersatzschaltung funktioniert:

$$\frac{C_m}{C_g} = \frac{\Delta U_p(t=0)}{\Delta U_m(t=0)} \quad \text{oder} \quad C_m = \frac{I_p - \frac{\Delta U_m(t=0)}{R_m}}{\left(\frac{dU_m}{dt}\right)_{t=0}} \quad (26 \text{ a, b})$$

Bei der elektrochemischen Realisierung einer solchen elektrischen Anordnung ist jedoch C_m keine Kapazität im rein elektrischen Sinne, welche beliebig schnell aufgeladen werden kann. Vielmehr führt der unbegrenzt große Strom einer sprunghaften Aufladung stets zu Konzentrationsänderungen vor der Elektrode. Das hat zur Folge, daß eine Konzentrationsüberspannung auftritt, weshalb ΔU_m zu groß gemessen und C_m nach Gl.(26a) zu klein erhalten wird. Während die Spannung die gezeichnete e-Funktion durchläuft, klingt diese Konzentrationsüberspannung ab, deshalb wird $(dU/dt)_{t=0}$ zu klein und damit C_m nach Gl. (26b) zu groß erhalten. Beides konnte experimentell bestätigt werden.

III. 3 B. Die Beseitigung der Widerstandskapazität

Ein in den äußeren Abmessungen langgestreckter und dünner Widerstand hat eine bis etwa zu einem Faktor 10 kleinere Kapazität als die normal üblichen Widerstände. Deshalb wurde ein Widerstand des Typs RmX 51 von Resista verwendet. Seine Parallelkapazität C_g betrug ca 30 fF (1 fF = 1 Femtofarad = $10^{-15}F$).

Zur weiteren Kapazitätsverringerung wurde ein Galvanostat entwickelt, mit dem sich die Kapazität prinzipiell beliebig weit heruntersetzen läßt.

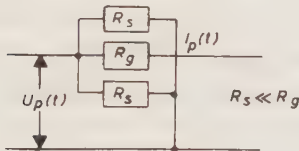


Abb. 15 Prinzip eines Impuls-
galvanostaten mit ver-
ringelter Parallelkapazi-
tät des galvanostatisie-
renden Widerstandes R_g ;
 R_s = Schirmwiderstände.



Abb. 16 Querschnitt durch
den räumlichen
Aufbau des nebenste-
hend abgebildeten
Impuls-galvanostaten.

Die einkommende Spannungsfunktion $U_p(t)$ speist sechs gleiche Schirmwiderstände, die vom gleichen Typ, aber im Widerstandswert klein gegen R_g sind, und die R_g bündelförmig umgeben, wie es in Abb. 16 dargestellt ist.

Auf Kosten einer starken Strombelastung des Funktionsimpulsverstärkers gelingt es so, die Kapazität weiter herabzusetzen. Dabei muß aber R_g gegenüber den Schirmwiderständen in axialer Richtung mechanisch genau justiert werden, um Impulsverzerrungen zu vermeiden. Mit $R_g = 128 M\Omega$ und $R_s = 240 k\Omega$ wurde ein C_g -Wert von etwa 15 fF nach einer besonderen Impulsmethode gemessen. Völlig beseitigen läßt sich die Widerstandskapazität nach dem geschilderten Prinzip erst

dann, wenn auch der Teil der Kapazität der Widerstandsschicht auf dem Porzellanrohr, der über den Innenraum des Rohres von einem Ende des Widerstandes zum anderen besteht, durch einen gleichzeitig aufgeladenen potentialrichtigen Schirm eliminiert wird, so wie es für den Außenraum die relativ niederohmigen Schirmwiderstände tun. Nur auf dünnen Plättchen aufgebrauchte Widerstandsschichten können das leisten. Durch Hintereinanderschalten von n gleichen Impulsgalvanostaten kann C_g außerdem stets auf $\frac{1}{n}$ reduziert werden.

III. 4. Die Meßschaltung

Die elektrische Anordnung des Meßobjektes ist stark vereinfacht im Prinzip bereits in Abb. 13 enthalten. Die genaue Ausführung zeigt Abb. 17:

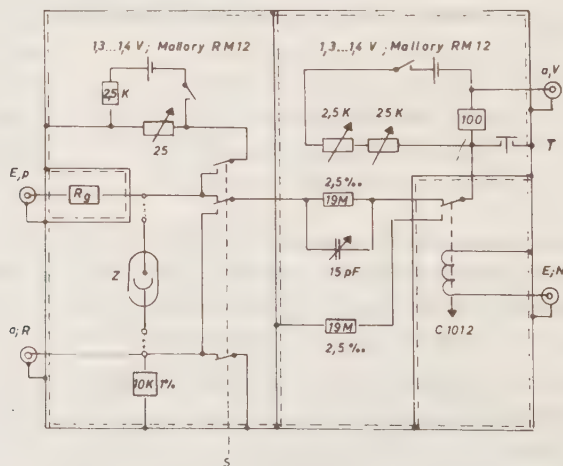


Abb. 17 Plan d. Meßschaltung, mit geringen Vereinfachungen.

Z=Meßobjekt(elektrolyt. Zelle). Zeichenerkl.s.S.26.

Die links einkommende Impulsfunktion geht von der Koaxbuchse E;p über den abgeschlossenen Impulsgalvanostaten auf die

Kathode der Elektrolysezelle Z. Der von außen mechanisch zu betätigende, dreipolige Umschalter S erlaubt es, statt des konstanten Stromes eine konstante Spannung an die Zelle zu legen, deren Herstellung über der Zelle dargestellt ist. Der sich dann einstellende Strom durch die Zelle wird als Spannungsabfall an dem $10\text{ k}\Omega$ -Widerstand gemessen, wozu der Schreiberabgang a;R dient.

Die oszillographische Registrierung des Kathodenpotentials der Zelle im galvanostatischen Fall erfordert noch einige Hilfseinrichtungen. Um den mit dem Signal verbundenen Strom zu verkleinern, wurde der Eingangsimpedanz des Vorverstärkers von $1\text{ M}\Omega$ eine Impedanz von $19\text{ M}\Omega$ parallel ca. 5 pF vorgeschaltet, so daß ein frequenzkompensierter, abstimmbarer Teiler mit dem Verhältnis 1:20 entstand.

Um die Drift des Verstärkerzuges (Vorverstärker, Einschub, Oszillograph und eventuelle spannungserzeugende Kontaktstellen) aus der Messung zu eliminieren, wurde während derselben in Intervallen von einigen Sekunden für eine Dauer von einigen Zehntel Sekunden der Eingang des Vorverstärkers wie dargestellt über $19\text{ M}\Omega$ geerdet. Für die Erregung des speziell für diesen Zweck ausgewählten Clare-Relais-Typs wurde im Parabelgenerator, wie dort beschrieben, ein besonders abgerundeter Impuls erzeugt und geschaltet. So betrug der von der Wicklung des Relais in den Zuleitungen der Kontakte und in der Schaltzunge induzierte Störspannungsimpuls weniger als 1 mV an der Kathode der Meßzelle, so daß diese Art der Nulltastung an dem wachsenden Kristall nichts veränderte.

Schließlich konnte noch ein konstanter Spannungsbetrag von ca. 10 mV zu der Signalspannung addiert werden, ehe diese über die Koaxbuchse a;V zum Vorverstärker geleitet wurde. Dies war nötig, um den vom Gitteranlaufstrom am Gitterwiderstand der Eingangsnuvistoren des Vorverstärkers verursachten Spannungsabfall vom Meßobjekt fernzuhalten. Der Erfolg der Einstellung konnte mittels der Taste T auf dem Oszillographenschirm im Maßstab $50\text{ }\mu\text{V/cm}$ kontrolliert werden.

Die ganze Meßschaltung befand sich einschließlich der Zelle und des Mikroskops (ausgenommen dessen Photoaufsatz und Beleuchtung) in einem doppelwandigen, geschlossenen metallischen Kasten. Die innere Wand war 1 mm stark und bestand aus der weichmagnetischen Nickellegierung M 1040, die eine Anfangspermeabilität von ca. $4 \cdot 10^4$ besitzt. Diese Wandung bildete einen "magnetischen Kurzschluß" und schirmte dadurch vor allem niederfrequente Magnetfelder ab.²⁵⁾ Die zweite Wand bestand aus 0,3 mm starkem Kupfer und bildete damit einen elektrischen Kurzschluß, sie schirmte besonders die Hochfrequenz des Nachrichtenverkehrs ab. Die zu untersuchenden Signale einer Leistung von 10^{-14} W konnten in dieser Abschirmung ungestört beobachtet werden.

III. 5. Blockschaltbild des Meßplatzes

Die prinzipiell erforderlichen Einrichtungen des Meßplatzes zeigt Abb. 18 in funktionell zusammengefaßter Form.

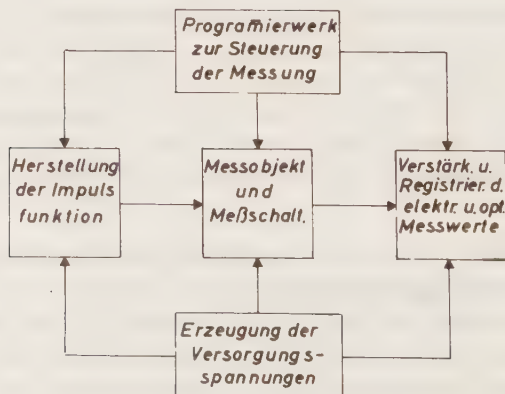


Abb. 18: Funktionelle Zusammenfassung der Einrichtungen des Meßplatzes. Vgl. auch Abb. 19.

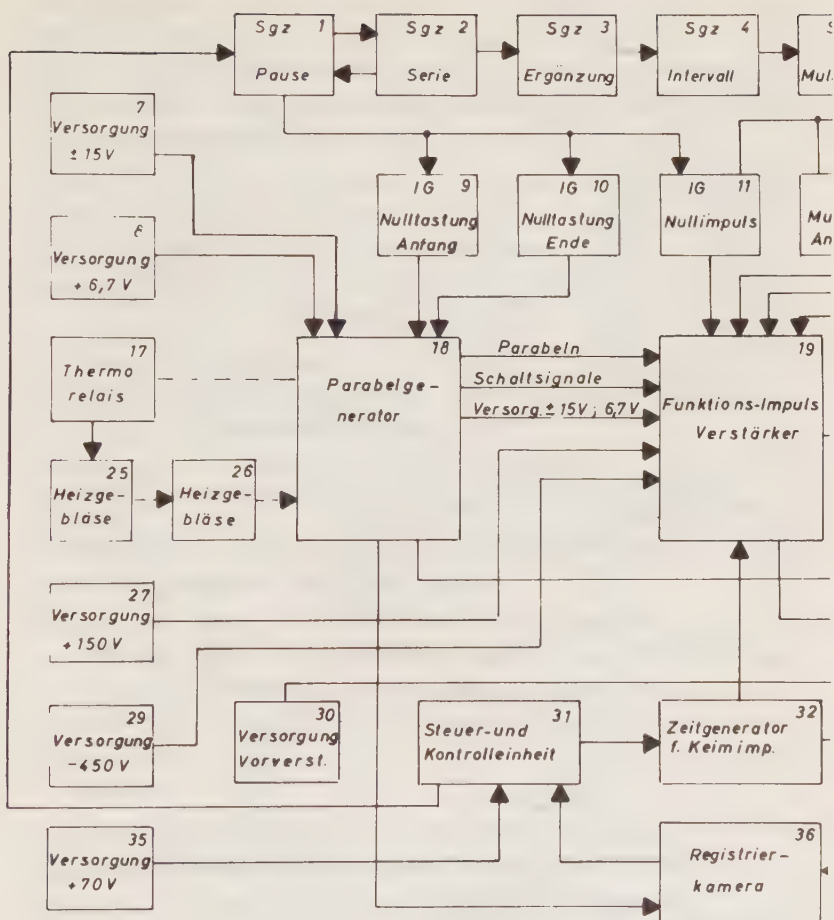
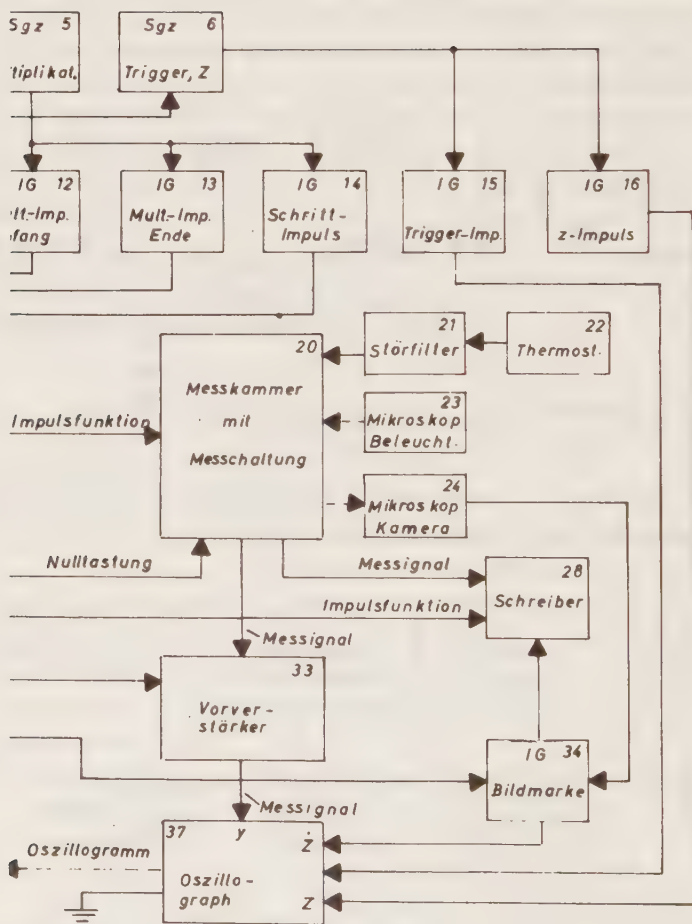


Abb. 19 Blockschaltbild des Messplatzes. Vgl. zusammenfassende Darstellung desselben in Abb. 18 .
 Weitere Erläuterungen im Text.
 Fortsetzung dieser Abb. auf nachfolgender Seite



Fortsetzung der Abb. 19 von der vorigen Seite

Das angewandte Erdungssystem ist in Abschnitt III.2 C beschrieben. Wichtige Geräte sind in Abschnitt III.2 und III.4 ausführlich erläutert. Auf die Funktion aller Einheiten ist in Abb. 19 in Kurzform hingewiesen; folgende Eintragungen bedürfen einer Erläuterung:

Pause: Hier wird die Länge der Zeit zwischen zwei Multiplikationsimpuls-Serien eingestellt, während welcher Nullimpuls und Nulltastung erfolgen.

Serie: Einstellung der Gesamtdauer der Multiplikationsserie.

Ergänzung: Hier wird die Multiplikationsserie bis zu ihrem Ende ergänzt, wenn sie bei "Serie" zu Einstellzwecken von Hand abgeschaltet wurde.

Intervall: An diesem Sägezahn-generator wird das Intervall zwischen den Multiplikationsimpulsen eingestellt.

Multiplikation: Hier wird die Dauer der Multiplikationsimpulse vorgewählt.

Trigger, Z: Hier wird der Zeitpunkt des Beginns der Zeitablenkung, bzw. evtl. auch der Helltastung (Z) des Oszillographen eingestellt, und zwar bezogen auf die Erregung der betreffenden Impulsrelais' des Nullimpulses und des Multiplikationsimpulses, entsprechend der Schaltzeit des Relais'.

Sgz und IG: Sägezahn- bzw. Impulsgenerator; diese ergeben erst zusammen eine programmierbare Steuereinheit.

Störfilter: Dies bestand aus zwei Kupferrohren von 15 cm Länge und 4 mm Innendurchmesser, durch die das Wasser des Thermostaten beim Eintritt in die Meßkammer floß. Sie waren über kurze Verbindungen auf die Masse der Meßschaltung, d.h. die Wandung der Meßkammer gelegt. Dadurch wurden elektrische Einstreuungen an dieser Stelle ferngehalten.

Abgesehen von geringen Vereinfachungen fehlen in Abb. 19 nur die zur Einstellung und Überwachung benutzten Geräte.

Es waren dies vor allem der Speicheroszillograph 141 A, das Digitalvoltmeter 410 C und das Volt-Ampèremeter 410 C, alle von Hewlett-Packard, sowie ein Sägezahn und zwei Impulsgeneratoren der 160er Reihe von Tektronix. Von den in Abb. 19 dargestellten Geräten gibt die folgende Tabelle Typ und Hersteller an, soweit sie nicht selbst aufgebaut wurden.

Gerät Nr. in Abb. 19	Hersteller, Herstellungsland	Typ
1 bis 6	Tektronix, USA	162 Wave form Generator
9;10;13;15	Tektronix, USA	163 Pulse Generator
11;12;14;16; 34	Tektronix, USA	161 Pulse Generator
7	John Fluke, USA	407 D Power Suply
8	Oltronix, Schweden	D6-6 Power Suply
17	Haake, Deutschland	Fe Thermostat
22	Haake, Deutschland	Fe Thermostat
23	Leitz, Deutschland	HBO-200
24	Leitz, Deutschland	Leica M 2 (+Mikas)
25	Prometheus, Deutschld	WTL 20 BN 4 F - Heizlüfter (umgebaut auf stufenlose Regelung)
26	Pabst, Deutschland	2550
27	Varta, Deutschland	GNE 300-0,3
28	Hewlett Packard, USA	7100 BM + 2 x 17501 A
29	Philips, Deutschland	2 x PE 4881/00
35	Varta, Deutschland	GNE 300 - 13
36	Philips, Deutschland	PP 1021/01
mit	Schott, Deutschland	BG 18/2 mm Blaugrün-Glas
37	Tektronix, USA	536
mit	Tektronix, USA	Einschieben D bzw. 1-A-7 und 53/54 T

Für die Leitung des Meßsignals von der Meßkammer zum Oszillographen wurden besondere Tetraxkabel entwickelt. Diese waren erforderlich, weil in üblichen Koaxkabeln die niederfrequenten Magnetfelder der Transformatoren des Oszillographen (dem sich die Leitungen wegen der davorstehenden Registrierkamera seitlich nähern mußten) und des Motors der Registrierkamera Brummstörungen induzierten. Eine Besonderheit der benutzten Tetraxkabel lag darin, daß die beiden äußeren Schirme schleifenfrei ausgeführt waren, d.h. sie waren nur an einer Seite mit Masse verbunden. Induzierte Spannungen bleiben in dieser Anordnung auf den Schirm beschränkt und schwächen durch die von ihnen verursachten Wirbelströme den weiteren Durchgriff des Magnetfeldes.

Die Bandbreite der Anzeigeeinrichtung, vom Meßobjekt bis zum Oszillographenschirm betrug bei den vorbereitenden Messungen mit externem Nuvistorvorverstärker (Geräte Nr. 30 und 33 in Abb. 19) 120 kHz, bei den zur Auswertung gekommenen Messungen mit dem 1A7-Einschub 500 kHz.

IV. Experimentelle Einzelheiten der Messung

1. Die elektrolytische Anordnung

Da der wachsende Kristall als Meßelektrode von einigen μm Durchmesser in jedem Fall klein war gegenüber Größe und Entfernung der Gegenelektrode, die ca. 1 cm^2 bzw. einige Millimeter betrug, so konnten die beiden Elektroden zur Berechnung des ohmschen Spannungsabfalls η_{Ω} in guter Näherung als zwei konzentrische Kugelhalbschalen angesehen werden, zwischen denen sich der Elektrolyt befindet; die äußere Kugelschale kann im vorliegenden Fall als beliebig groß und entfernt gelten. Dann ist die für konzentrische Transportvorgänge gültige Beziehung in ihrer einfachsten Form anwendbar:

$$\eta_{\Omega} = i_r \cdot r \cdot \varrho \quad (27)$$

- i_r = Stromdichte auf dem wachsenden Kristall
 r = Radius desselben
 ϱ = spezifischer Widerstand des Elektrolyten

Bei den Messungen bestand der Elektrolyt aus einer bei 25°C gesättigten reinen Silbernitratlösung, welche 8,8 Mol AgNO_3 auf 1 l Lösung enthält. An dieser wurde ein spezifischer Widerstand von etwa $4 \Omega \cdot \text{cm}$ gemessen. Danach beträgt der ohmsche Widerstand der Zelle im ungünstigsten Fall eines relativ großen Kristalls von $10 \mu\text{m}$ Durchmesser, bezogen auf die Oberfläche der MeBelektrode:

$$R = 2 \text{ m} \Omega \cdot \text{cm}^2$$

Dieser Wert lag um etwa zwei Größenordnungen unter dem gemessenen Kristallisationswiderstand. Deshalb war bei den Messungen neben der Gegenelektrode keine gesonderte Bezugselektrode zur Herabsetzung des ohmschen Spannungsabfalls erforderlich.

IV. 1 A. Die Elektroden

Die MeBelektrode bestand bei allen Messungen aus Platin, eingeschmolzen in AR-Glas. Die Elektrode war angeschliffen und bis zu einer Schleifmittelkörnung von $0,25 \mu\text{m}$ hochpoliert. Die mit der Lösung zu Beginn der Messung in Berührung stehende Platinfläche hatte eine Größe von etwa $25 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$. Eine photographische Aufnahme der Elektrode in Aufsicht zeigt Abb. 20; Abb. 21 zeigt ihren Aufbau im Querschnitt.

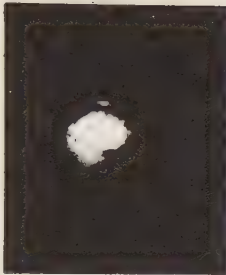


Abb. 20: Meßelektrode,
Pt (hell) in AR-
Glas (dunkel).
Aufsicht, $\times 1200$.

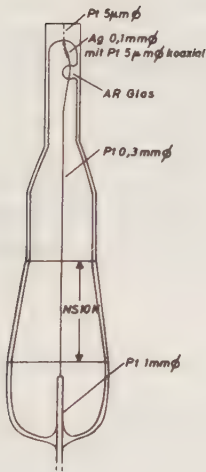


Abb. 21: Meßelektrode im Quer-
schnitt.

Als Gegenelektrode wurde ein Silberstab verwendet. Zu seiner Herstellung wurde 99,995 %iges Silber der Firma Heraeus im Vakuum aufgeschmolzen und ein stabförmiger Einkristall aus der Schmelze gezogen. Die Elektrode bestand also aus umkristallisiertem, korngrenzenfreiem Material.

Vor jeder Messung wurde die vom Absätzen raue Außenfläche dieses Silberstabes durch Rekristallisation geglättet. Die anfangs mattweiße Oberfläche wurde nach einigen Stunden Temperns bei 320°C spiegelblank. Eine Kristallisationsüberspannung, die an Flächen hoher Aufrauhung, d.h. hoher Oberflächenaktivität auftreten muß, weil die Oberfläche mehr als thermisch aufgeraut ist, konnte mit diesem Verfahren an der Gegenelektrode genügend weit unterdrückt werden.

IV. 1 B. Die Meßzellen

Grundgedanke für die Konstruktion der Zellen ist die Erzielung eines möglichst kleinen Volumens, damit wenig Lösung eingesetzt zu werden braucht. Abb. 22 zeigt die am häufigsten benutzte Zelle für thermokonstante Messung. Alle Zellen bestanden aus Jenaer Glas G 20.

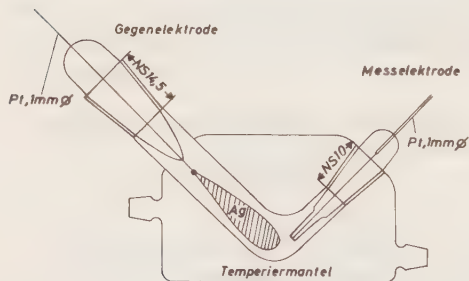


Abb. 22: Thermostatisierte Meßzelle im Querschnitt

Die Zelle für gleichzeitige photographische Beobachtung der Gestalt des wachsenden Kristalls zeigt nächstfolgende Abb. 23 im Querschnitt.

Die Zelle ist über der Meßelektrode eben geschliffen und optisch poliert. Sie wird an dieser Stelle mit einem Quarzplättchen verschlossen, denn Glasplättchen werden bei der Reinigung mit rauchender Salpetersäure trübe. Das Quarzplättchen war $80\text{ }\mu\text{m}$ dick, sein freier Abstand zur Abscheidungsfläche der Meßelektrode betrug ca. $100\text{ }\mu\text{m}$.

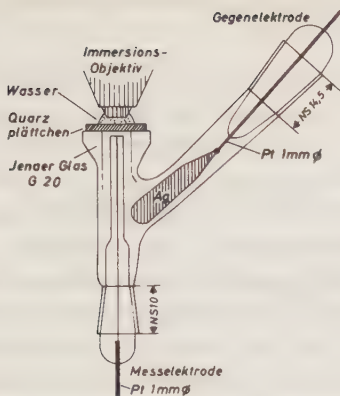


Abb. 23: Zelle für optische Beobachtung während des Kristallwachstums; Querschnitt mit geringen Vereinfachungen.

Ein Teflonzwischenstück und ein Überwurfring aus Messing zum Anpressen des Quarzplättchens sind nicht mitgezeichnet. Trotz der großen und gut angepaßten Dichtungsfläche blühte an dem Quarzplättchen die Silbernitratlösung schnell aus. Im Adsorptionsfilm dieser abgeschiedenen Kristalle können Fremdstoffe in die Zelle diffundieren. Nach Füllen der Zelle bleibt deshalb nur etwa eine Stunde Zeit zum Messen.

IV 2. Substanzen

Vorversuche mit tridestilliertem Wasser und AgNO_3 pa zeigten Überspannungen, die nur auf Verunreinigungen zurückführbar waren. Darauf wurde nur noch mit fünffach, oxidierend destilliertem Wasser gearbeitet.

Wegen ihrer starken Adsorptionsfähigkeit haben bekanntlich organische Verbindungen, vornehmlich mit höherem Molekulargewicht, einen starken morphologischen und kinetisch hemmenden Einfluß auf die Elektrokristallisation. Diese als Inhibition bekannte Erscheinung nötigt dazu, vor allem organisches Material, das auch in Form von Kolloiden und Schwebstoffen enthalten sein kann, zu entfernen. Anorganische

Ionen stören weniger. Sie sind auch wegen der Verwendung von Glasgefäßen immer anwesend.

Zur Reinigung des Silbernitratess wurden zwei sich ergänzende Methoden angewendet: Zur Entfernung der größeren Verunreinigungen wurde filtriert, zur Beseitigung der feineren wurde umkristallisiert und vorelektrolysiert. Die zur Filtration verwendeten Glasfilter waren die feinstporigen zur Zeit aus Serienfertigung erhältlichen. Die Silbernitratlösung wurde bei ca. 100°C mit der Sättigungskonzentration dieser Temperatur unter einer Atmosphäre Überdruck durch einen Glasfilter des Typs 1-D-5-f mit einer mittleren Porenweite von $0,65\mu\text{m}$ gedrückt; die verwandte Glasapparatur war geschlossen und bestand aus Jenaer Glas G 20, die Fritte war darinnen eingeschmolzen.

Die heiße Lösung wurde in einer ebenfalls geschlossenen G 20-Glasapparatur aufgefangen und bis zur beginnenden Kristallisation abgekühlt. Währenddessen mußte zur Kristallkeimbildung magnetisch gerührt werden. Durch Schwenken der Glasapparatur wurde die Lösung mit den aufgeschlämmten Silbernitratkristallen auf eine auf der Gegenseite eingeschmolzene D 3 - Glasfritte gespült. Nach Abkühlen auf 0°C wurde abgesaugt und mit pentadestilliertem Wasser gewaschen.

Nachdem noch ein zweites Mal auf diese Art umkristallisiert worden war, kam die Lösung in eine Vorelektrolysezelle, die auch geschlossen war und aus Jenaer Glas G 20 bestand. Darin stand einer Platinkathode eine Silberanode gegenüber, die von gleicher Art war, wie die unter IV.1.A beschriebene Anode der Meßzelle.

Mit Hilfe ^{eines} eigens dafür aufgebauten Impulsgenerators für hohe Stromstärken wurden mit einem Tastverhältnis von 1 : 1000 während eines Monats rund $5 \cdot 10^{-2}$ Mole Silber aus 50 ml bei 25°C gesättigter Silbernitratlösung abgeschieden. Die gleiche Silbermenge ging an der Silberanode in Lösung. Der Vorteil der Impulsvorelektrolyse liegt darin, daß die zur Einbettung von Verunreinigungen in das abgeschiedene Metall nötige hohe Stromdichte bei kleinem Substanzumsatz erreicht

werden kann. Während den 100 s dauernden Pausen zwischen den Impulsen konnten immer wieder neue Verunreinigungen zur Kathode diffundieren.

IV. 3. Die Messung

A. Reinigung der Zelle

Die Zelle und die Elektroden wurden nach gründlicher Vorreinigung vor jeder Messung mit 100%iger, kochender Salpetersäure einige Minuten lang behandelt und darauf 12 Stunden bei 320°C ausgeheizt, um die nitrosen Gase von der Glasoberfläche zu desorbieren. Nur die Silberanode wurde zum Entfernen des Nitrats vor dem Tempern mit pentadestilliertem Wasser gespült. Das gleiche Reinigungsverfahren war bei den Glasgeräten zur Raffination des Silbernitrats (s.o.) angewandt worden.

Die wasserfreie Salpetersäure besitzt am Siedepunkt eine weit herabgesetzte Oberflächenspannung und benetzt daher Glasoberflächen vorzüglich. Ihre oxidierende Ätzwirkung auf organische Stoffe tritt in Sekundenbruchteilen ein. Über eine ähnliche oxidierende Reinigung haben Pangarov und Velinov berichtet²³⁾.

IV. 3B. Ablauf der Messung

Beim Wachstum eines Metallkristalls nach der geschilderten Parabelmethode tritt noch als ein besonderes Problem die Bildung des ersten Kristallkeimes auf. Zur Erklärung sei noch einmal Abb. 13 betrachtet. Bevor das Meßobjekt einen Strom durchläßt, ist stets $U_p(t) = U_m$, sofern kein Signal abgenommen wird und der Schalter S geöffnet ist, was im Anfangsteil der Messung der Fall war.

$U_p(t)$ muß also den Wert für eine endliche Geschwindigkeit der 3-dimensionalen Keimbildung auf Platin erreichen, ehe ein Abscheidungsstrom fließt. Hierfür sind nach Kaischew

und Mitarb.²³⁾ mindestens 200 mV katodische Überspannung nötig. Anschließend sinkt die Überspannung beim Wachstum mit Parabelstrom auf den stationären Wert von rund -10 mV ab, und es fließt von nun an durch R_g ein Strom. Dieser Strom ergibt aber an dem wachsenden Kristall eine zu große Stromdichte, denn dessen Wachstum begann nicht wie für die Rechnung angenommen zugleich mit der Parabel. Der Kristall ist also noch zu klein und gleicht sich erst langsam dem der Stromparabel entsprechenden Volumen im Zuge der weiteren Abscheidung an. Um dies zu vermeiden, erhielt die Elektrode einen besonderen Keimbildungsimpuls. Über einen großen Widerstand, der in Abb. 12 rechts oben mit $9 \cdot 10^8 \Omega$ eingezeichnet ist, wurde R_g kurz mit -15 V verbunden. Die Ladung, die mit diesem Impuls zur Meßzelle gelangte, reichte aus, deren Kapazität und alle parallel liegenden Schaltkapazitäten auf mindestens 200 mV aufzuladen. Die Ladung war außerdem so bemessen, daß sie gerade die oben erläuterte fehlende Silbermenge abschied, die der Fläche unter der Strom-Zeit-Parabel bis zum Zeitpunkt des Keimimpulses entspricht. Der Impuls wurde für $U_p(t)$ |- 50 mV| ausgelegt. Das mit dem Keimimpuls abgeschiedene Volumen muß außerdem einerseits so groß sein, daß die nach der Thomson-Gibb'schen Gleichung (21) bestehende Überspannung kleiner als in unserem Fall |-50 mV| ist, andererseits muß der Impuls so kurz sein, daß nur ein einziger Kristall entsteht.

Da der Strom, der bei S in Abb. 13 zur Signalabnahme entnommen wurde, nur teilweise kompensiert war, wie in Abschnitt III 2.C. erläutert ist, wurde die Signalabnahme bei den Messungen erst dann eingeschaltet, wenn der Kristallisationsstrom den zur Anzeige benötigten um etwa zwei Größenordnungen übertraf.

IV. 3C. Das Photographische Registrierverfahren

Das bei der Untersuchung schneller elektrochemischer Vorgänge üblicherweise benutzte Verfahren der photographi-

schen Registrierung von Oszillogrammen in Einzelbildern konnte bei den vorliegenden Untersuchungen nicht angewandt werden, weil hier ein längerer Vorgang, der sich nicht auf der Breite des Oszillographenschirmes auflösen ließ, erfaßt werden mußte.

Es wurde deshalb das folgende Verfahren angewandt.

Die stationäre Überspannung während des Sekunden dauern- den galvanostatischen Wachstums des betreffenden Kristalls bei verschiedenen Stromstärken wurde auf dem Oszillographen- schirm durch die vertikale Höhe des Leuchtflecks angezeigt und mit einer Lauffilmkamera registriert. Dabei befand sich der Leuchtfleck auf der linken Seite des Schirmes und wurde horizontal nicht abgelenkt. Jedoch bei jedem der zahlreichen, meist weniger als Millisekunden dauernden, galvanostatischen Umschaltimpulse, die in das stationäre galvanostatische Wachstum eingeschaltet waren, wurde der Leuchtfleck auf die übliche Weise horizontal abgelenkt, sodaß dieser relativ schnelle, nicht-stationäre Spannungs-Zeit-Verlauf direkt auf dem Oszillographenschirm geschrieben und vom in Bewegung befindlichen Lauffilm photographisch aufgenommen wurde. Der durch horizontale Ablenkung des Leuchtflecks dem Film eingeschriebene Spannungsverlauf besitzt aufgrund der Lauf- richtung der Kamera die umgekehrte Zeitrichtung, wie die stationär registrierte Spannung. Erstere ist also gegen- über letzterer nach "rückwärts" geschrieben, was für das Verständnis der weiter unten angegebenen Oszillogramme wichtig ist.

Für diese Aufnahmetechnik ist eine Hellertastung des Leuchtflecks während der Horizontalablenkung erforderlich. Der Oszillographenschirm muß außerdem eine der Lauffilm- geschwindigkeit angemessene Nachleuchtzeit besitzen, was hier mit einem P 11 - Schirm erreicht wurde.

V. Der Kristallisationsmechanismus

Eine ausführliche Diskussion der verschiedenen für die Elektrokristallisation in Frage kommenden Abscheidungsmechanismen auf der Grundlage der Stranski-Kosselschen Kristallisationstheorie^{16) 28) 29)} findet sich bei K.J. Vetter³⁰⁾. Es sollen im Folgenden die in der vorliegenden Arbeit erhobenen experimentellen Befunde geschildert werden, die auf eine bestimmte Abscheidungsfolge hinweisen.

V. 1. Kristallisationskapazität und Adatome

Mit den im experimentellen Teil, Abschnitt III.2 A., beschriebenen Multiplikationsimpulsen konnten galvanostatische Umschaltungen von i_1 auf i_2 vorgenommen werden. Aus dem Spannungs-Zeit-Verlauf nach der Umschaltung ergibt sich die Kapazität C_F der Elektrode nach der bekannten Beziehung:

$$C_F = \frac{\Delta i}{\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{t=0}} \left[\frac{F}{cm^2} \right] ; \quad \Delta i = i_2 - i_1 \quad (28)$$

Um die Kapazität des wachserden Kristalls zu erhalten, wurde der gemessene Wert C_F unter Berücksichtigung der zugehörigen Oberflächengröße des Kristalls auf die absolute Kapazität umgerechnet und davon die Kapazität der Platinelektrode und der Leitungen sowie die meßobjektseitigen Kapazitäten gegen Masse von Galvanostat und Anzeigesystem abgezogen (vgl. Abb. 13). Ein typisches Oszillogramm der Überspannung nach der Umschaltung zeigt die nachfolgende Abb. 24; darauf ist auch am Fehlen eines Spannungssprunges bei $t=0$ zu erkennen, daß die in Abschnitt III.3 diskutierte unvermeidliche Längskapazität C_g des Impulsgalvanostaten soweit verringert war, daß sie die Messung nicht störte.

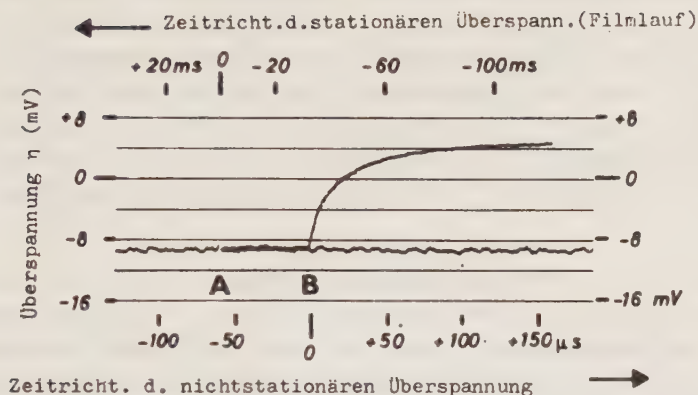


Abb. 24 Spannungs-Zeit-Oszillogramm. Gerade durchlaufende Linie: Stationäre Überspannung von $-9,5$ mV von rechts nach links geschrieben. Umschaltzeitpunkt von -26 auf $+124 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf der stationären Zeitskala bei "A", auf der nichtstationären bei "B". Von "B" nach rechts oben: Nichtstationäre Überspannung (vgl. Abschnitt IV. 3 C).

Die auf dem Oszillogramm erkennbaren Schwankungen der stationären Überspannung von knapp 1 mV Spitze-Spitze rühren vom Oszillographen her, dessen Empfindlichkeit hier $200 \mu\text{V}/\text{div}$ betrug, entsprechend dem Teilverhältnis $1:20$ in Abb. 13. Der Eigenbrumm, überlagert mit dem Eigenrauschen, betrug auf dem Oszillographen des Typs Tektronix 336 mit einem 1A7-Einschub bei offenem, mit einer geerdeten Kappe abgeschirmten Eingang A und geerdeten Eingang B des Einschubs rd. $60 \mu\text{V}_{\text{ss}}$. Wenn zwischen den Eingang A und die Abschlußkappe das bei der Messung verwendete Kabel mit einer Kapazität von ca 100 pF geschaltet wurde, ging die Störung auf rund $40 \mu\text{V}_{\text{ss}}$ zurück, das ergibt gerade den auf dem Oszillogramm der Abb. 24 beobachteten Wert.

Von der erhaltenen Kapazität des Kristalls wurde die Kapazität der starren Doppelschicht abgezogen, welche nach Bachmann³¹⁾ rund $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ an der Oktaederfläche des Silbers beträgt. Der verbleibende Rest ist die Kristallisationskapazität C_k , denn die Überspannung η ist bei den vorliegenden Messungen fast reine Kristallisationsüberspannung, wie weiter unten in Abschnitt VI. 1 dargelegt wird. Dort ist auch die Genauigkeit der in Gl. (28) eingehenden Stromdichten diskutiert.

Der gefundene, einer Kristallisationskapazität entsprechende kapazitive Strom ist ein Faradayscher Strom, denn der Ladestrom der Doppelschicht wurde, wie oben erläutert, abgezogen. Es kann sich dabei nicht um Konzentrationsveränderungen von Substanzen auf der Elektrolytseite handeln, deren Umsatz mit der Durchtrittsreaktion verbunden ist, denn Diffusions- und Reaktionsüberspannung liegen auf Grund von Abschätzungen in dem untersuchten System nicht vor (vgl. Abschnitt VI. 1). So bleibt als Erklärungsmöglichkeit nur eine Konzentrationsänderung einer potentialbestimmenden Substanz auf der Metallseite der Durchtrittsreaktion. Als eine solche Substanz werden die in der Kristallisationskinetik und Festkörperphysik bekannten Adatome angesehen.

Das Potential der Elektrode mit Adatomphase hängt so von der Adatomaktivität ab, wie das einer Amalgamelektrode von der Aktivität des amalgamierten Metalls.

Unter Vernachlässigung des Oberflächenaktivitätskoeffizienten der Adatome ergibt eine einfache Umrechnung des Ansatzes der Nernstschen Gleichung für die galvanostatische Einschaltung, wie von Gerischer angegeben³²⁾:

$$c_o = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot C_k = \frac{RT}{z^2 F^2} \cdot \left(\frac{d\eta}{d\tau} \right)_{t=0} \quad (29)$$

C_k = Kristallisationskapazität

c_o = thermische Adatomkonzentration im Gleichgewichtszustand der Elektrode für $i = 0$.

Unter den gleichen Voraussetzungen gilt für eine galvanostatische Umschaltung zur Zeit $t = 0$, mit der Ionenladung $z = 1$:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = -\frac{\Delta i}{F}; \quad c(t) = c_0 \cdot \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_k(t)\right)$$

$$\frac{\Delta i}{F} = c_0 \cdot \frac{F}{RT} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_k(0)\right) \cdot \left(\frac{d\eta_k}{dt}\right)_{t=0} \quad (30)$$

Mit Gl (29) ergibt sich:

$$c_0 = \frac{RT}{F^2} \cdot C_k \cdot \exp\left(\frac{F}{RT} \eta_k(0)\right) \quad (31)$$

Die durch Umschalten verschiedener stationärer Stromdichten über Gl (28) erhaltenen Kristallisationskapazitäten C_k sind nach Gl (31) eine Funktion der vor der Umschaltung herrschenden Überspannung $\eta_k(0)$. Diese Funktion hat folgende lineare Form:

$$\log C_k(\eta_k) = -\frac{F}{2,3 RT} \eta_k(0) - \lg \frac{RT}{c_0 F^2}$$

Abb. 25 zeigt als Beispiel eine derartige Auftragung von Meßwerten an einem einzelnen Kristall, woraus eine thermisch bedingte Adatomkonzentration des Gleichgewichtszustandes von $c_0 \approx 1 \cdot 10^{-11}$ Mol $\cdot$ cm $^{-2}$ für 25°C erhalten wird. Der Bedeckungsgrad θ ist bei Bezug auf eine über die Oktaeder- und Würfelfläche gemittelten Packungsdichte der Netzebenen:

$$\theta \approx 0,5 \%$$

Diese Adatomkonzentration gilt für die niedrig indizierten Flächen, vornehmlich (111) und (100), wie sie an den Kristallen mikroskopisch festgestellt wurden. Dabei wird als Überspannung η_k für Gl (31) die Spannung gegenüber der Gegenelektrode genommen, da diese auch offensichtlich niedrig induzierte, glatte Fläche besaß, wie in Abschnitt IV. 1. A beschrieben ist. Dementsprechend wurde die Spannung zwischen

Messelektrode und Gegenelektrode nach Stromabschaltung unmessbar klein. Damit ist diese Messung der Überspannung gerechtfertigt.

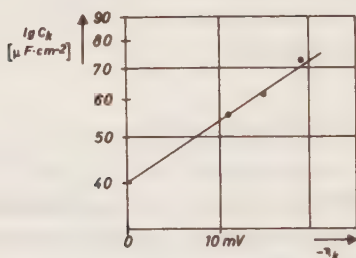


Abb. 25 Mittelwerte der Kristallisationskapazität C_k als Funktion der Kristallisationsüberspannung η_k , gemessen an einem wachsenden Silberkristall.

Aus den an rund 20 Kristallen vorgenommenen Kapazitätsmessungen ergibt sich eindeutig, daß ein Betrag von rund $40 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ an Kristallisationskapazität vorliegt, der auch schon im Hinblick auf die Abhängigkeit der gemessenen Kapazität von der Überspannung nicht als Doppelschichtkapazität angesehen werden kann. Es muß also mit einer Adatombedeckung der angegebenen Größenordnung, die sich auch in die von anderen Autoren publizierten Werte einfügt^{32) bis 36)}, gerechnet werden. Es handelt sich dabei um einen thermodynamischen Sachverhalt, der für sich genommen keine Auskunft über die Kinetik geben kann.

V. 2. Nachweis des Wachstums über Schraubenversetzungen

Das Kristallwachstum durch Materialanlagerung an Stufen auf der Oberfläche, die sich ausbilden, wenn eine Schraubenversetzung die Oberfläche durchstößt, ist seit Entwicklung der

theoretischen Grundlagen durch Burton, Frank und Cabrera¹³⁾ 37) 38) 39) vielfach experimentell bestätigt worden. Eine zusammenfassende Darstellung diesbezüglicher Ergebnisse findet sich bei Heyer⁴⁰⁾. Über neuere experimentelle Erfolge in der Anwendung der Theorie berichten Reich und Kahlweit⁴¹⁾, ferner Bennema⁴²⁾.

Wichtigstes Merkmal des Kristallwachstums über Schraubenversetzungen ist das Fehlen der 2-dimensionalen Keimbildung und der dazu nötigen Übersättigung. Im Falle der Elektrokristallisation bedeutet dies, daß der Kristall schon bei sehr viel geringeren Überspannungen wächst, als für eine endliche Keimbildungsgeschwindigkeit benötigt wird.

Nach Volmer⁴³⁾, Stranski und Kaischew⁴⁴⁾ sowie Becker und Döring⁴⁵⁾ gilt für die Keimbildungsgeschwindigkeit J in Keimen pro sec. und cm^2 auf einer Kristallfläche bestimmter Orientierung:

$$\lg J = a' - \frac{B(\varphi, T)}{|\gamma_k|} \quad (33)$$

φ = Kantenarbeit in erg/cm

a, a', B = konst.

Vollzieht sich das Auswachsen der Keime so schnell, daß jeder nächstfolgende auf der bereits nahezu vollendeten Netzebene des vorangehenden entsteht, so daß jeder Keim zur Anlagerung einer ganzen Netzebene führt, dann gilt für die Stromdichte i der betreffenden Kristallfläche:

$$\lg i = a - \frac{B(\varphi, T)}{|\gamma_k|} \quad (34)$$

Die Größen der Konstanten sind für die Kristallisation des Silbers am Experiment überprüft worden. Aus Messungen von Budewski, Kaischew und Mitarbeitern⁴⁶⁾ ergibt sich:

$$\lg \gamma_{0,5} = 8,83 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1}{|\gamma_k|} \left[V^{-1} \right] - 9,83 \quad (35)$$

(für 10^{-4} cm^2)

$\tau_{0,5}$ ist die Zeit in sec., innerhalb deren sich bei anliegender Überspannung in der Hälfte der Fälle ein weiterwachsender Keim bildet. Das angegebene τ gilt hier für eine Fläche von 10^{-4} cm^2 . Für die Umrechnung auf die Bedingungen der vorliegenden Arbeit wurde berücksichtigt, daß τ der Fläche umgekehrt proportional ist, ferner daß:

$$J = \frac{4}{2\tau} = \frac{A \cdot |i|}{F} \quad (z=1) \quad (36)$$

A = Flächenbedarf eines Moles in einatomarer Schicht

i = Stromdichte in $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

z = Ionenladung

J = Schichten pro Sekunde auf der betreffenden Fläche.

Es ergibt sich:

$$\lg |i| = - 8,83 \cdot 10^{-2} \frac{1}{|\eta_k|} [V^{-1}] + 4,56 \quad (37)$$

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde jeder galvanostatisch gewachsene Kristall nach Beendigung der Impulsmessungen sofort an eine kathodische potentiostatische Überspannung von - 3 mV gelegt, und der sich einstellende Strom wurde registriert. In allen Fällen blieb die Stromdichte während der Abscheidung von 200 Atomschichten über einem Wert von $10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, der nicht mit der Zeit abnahm. Die Stromdichte nach Gl. (37) errechnet sich für das Wachstum über 2-dimensionale Keimbildung zu ca $10^{-25} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Es kann sich also nur um ein Wachstum ohne Flächenkeimbildung handeln. Auch ein Auswachsen bereits vorher begonnener Netzebenen kommt wegen der langen Konstanz der Stromdichte nicht in Betracht. Das Wachstum scheint also tatsächlich über die Stufen der Schraubenversetzungen zu laufen. Dementsprechend fanden Budewski, Kaischew und Mitarb.^{46) 47)} auf versetzungsfreien Würfelflächen des Silbers unterhalb einer Überspannung von $|- 7 \text{ mV}|$

keine 2-dimensionale Keimbildung mehr, und damit keine Silberabscheidung.

Eine experimentelle Bestätigung für diesen Wachstumsmechanismus bei den vorliegenden Untersuchungen erbrachte die Messung der Ausheilzeit nach anodischen Impulsen, welche direkt während des galvanostatischen Kristallwachstums angewandt wurden.

In dem Oszillogramm Abb. 26 ist die Bestimmung der Ausheilzeit an dem aufgenommenen Registrierfilm zu erkennen.



Abb. 26 Zur Bestimmung der Ausheilzeit. Durchgehende Linie: Stationäre Überspannung von -10 mV , von rechts nach links geschrieben. Vorübergehende Umschaltung von -31 auf $+1500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ für $0,4 \text{ ms}$ auf der stationären Zeitskala bei "A", auf der nichtstationären bei "C" (vgl. Abschnitt IV. 3 C). Von "A" bis "B": Vorübergehende stationäre Überspannungsänderung nach Impulsende bei $-31 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$ (Ausheilzeit).

Die zum Ausheilen benötigte Silbermenge ist mit einer Unsicherheit von rund 10 % derjenigen gleich, die während des anodischen Impulses von dem Kristall abgelöst wurde, wie Abb. 27 dokumentiert.

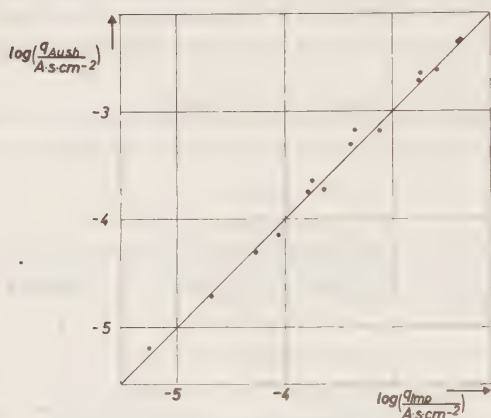


Abb. 27 q_{Aush} = Ladungsmenge zum Ausheilen des Kristalls unmittelbar nach einem anodischen Impuls der Ladung q_{Imp} .

Die Abtragungstiefe variierte bei den anodischen Impulsen von 0,1 bis 25 Atomschichten pro Impuls. Das bedeutet, daß an dem Kristall tiefe Ätzformen relativ zum Netzebenenabstand entstehen, die vor dem stationären Weiterwachsen aufgefüllt werden. Eine Abtragung Netzebene für Netzebene scheidet aus, wie sie durch Auflösung entweder an den vom Wachstum stehengebliebenen Stufen, an Flächenhohlkeimen oder durch Angriff der Kristallkanten möglich wäre. Somit wird es sich hier um Hohlpyramiden handeln, die bei der Kristallauflösung über Schraubenversetzungen entstehen müssen, weil sich die Hohlstufe an der Oberfläche in der bekannten Weise in den Kristall hinein spiralförmig aufwindet. Dieser Auflösungsmechanismus wird auch von Budewski, Kaischew und Mitarb., an den bei längerer Abtragung entstehenden Hohlpyramiden optisch erkannt, als

Hinweis auf die Existenz und kinetische Wirksamkeit von Schraubenversetzungen angesehen⁴⁷⁾

Ein weiterer, offensichtlich vom Wachstum über Schraubenversetzungen verursachter experimenteller Befund liegt darin, daß bei einer Umschaltung der Stromdichte durch einen galvanostatischen Impuls nach einem anfänglichen Sprung der Überspannung, entsprechend der Aufladung der Doppelschicht- und Kristallisationskapazität, eine nachfolgende langsamere Veränderung derselben beobachtet wird. Nach der Theorie¹³⁾ müssen sich die Stufen des Spiralsystems der Kristalloberfläche erst langsam auf einen neuen Abstand einstellen. Eine Erhöhung der Stromdichte bewirkt einen sich im Maße des Pyramidenwachstums auf einen geringeren Endwert einstellenden Abstand der Wachstumslinien. Entsprechend der langsamen Vermehrung der Wachstumsstufenlänge pro Flächeneinheit muß die Überspannung anfänglich bei konstanter Stromdichte sinken, wie das typische Oszillogramm der Abb. 28 zeigt.

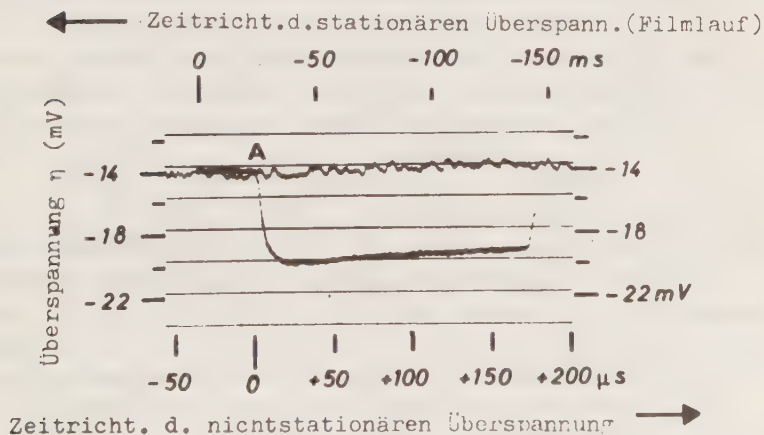


Abb. 28 Spannungs-Zeit-Oszillogramm, Unterschrift s.u. .

Durchgehend von rechts nach links geschrieben:
Stationäre Überspannung von -14 mV. Dadrunter:
Nichtstationäre Überspannung von links nach
rechts geschrieben nach $190 \mu\text{s}$ dauernder Umschal-
tung von -140 auf $-280 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei "A".
(Störspannung vgl. S. 56.)

Aus dem gleichen Grunde muß eine Umschaltung von kathodischer auf anodische Stromdichte dazu führen, daß durch schnelleren Ausbau an den stärker gekrümmten, zentrumsnahen Stufen der Spirale die Pyramiden verflachen und die Stufenlänge anfänglich zurückgeht und damit die Überspannung steigt. Das wird ebenfalls beobachtet, wie Abb. 29 an einem typischen Oszillogramm zeigt:

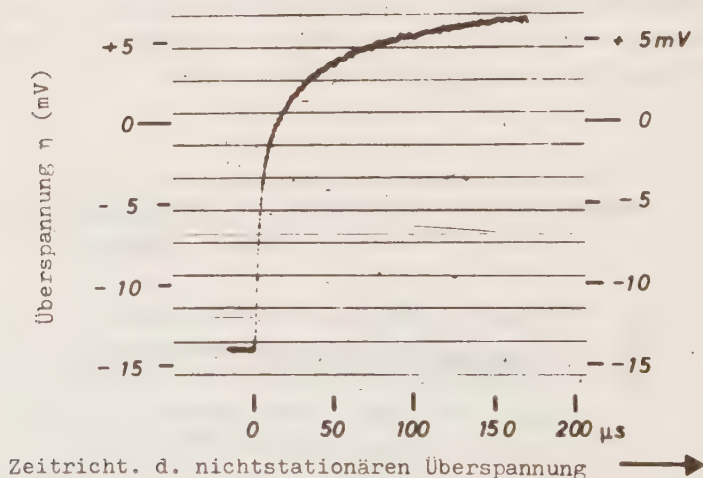


Abb. 29 Spannungszeitverlauf nach galvanostatischer Umschaltung von -140 auf $+130 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ zum Zeitpunkt null.

Nimmt man für die kleinen Kristalle der vorliegenden Untersuchung einige wenige derartige Versetzungen pro Kristall an, so

ergibt sich bei einigen μm Durchmesser eine Versetzungsdichte von größenordnungsmäßig $10^7 \cdot \text{cm}^{-2}$. Dies stimmt mit den Erfahrungswerten von 10^6 bis $10^7 \cdot \text{cm}^{-2}$ für das Kristallwachstum aus kondensierten Phasen überein.

Über die entscheidende Rolle von Schraubenversetzungen beim elektrolytischen Kristallwachstum berichten in neuerer Zeit auch Heusler und Knödler⁴⁸⁾.

V. 3. Betrachtungen zur Lokalisierung des gehemmten Teilschrittes

Auf dem Wege eines Silberions vom Innern des Elektrolyten in das Metallgitter liegt die erste mögliche Hemmung im Antransport aus dem Elektrolyten zum Ort der Durchtrittsreaktion.

Obwohl bei den untersuchten, hohen Elektrolytkonzentrationen, wie in Abschnitt VI. 1 gezeigt wird, keine Diffusionsüberspannung auftreten sollte, sofern die ganze Oberfläche der Elektrode als Senke für den Ionenzufluß angesehen wird, ist jedoch eine Diffusionsüberspannung dann möglich, wenn sich die Diffusionswege auf die Wachstumsstufen des Kristalls einschnüren. In diesem Fall kann eine Diffusionskapazität auftreten, die eine Kristallisationskapazität der oben geschilderten Art vortäuschen könnte. Zur Frage einer solchen Einschnürung der Transportwege im Elektrolyten liegen theoretische Betrachtungen von Fleischmann und Thirsk⁴⁹⁾ und von Fleischmann und Harrison vor⁵⁰⁾.

Hier soll diese Möglichkeit vorerst unberücksichtigt bleiben. Eine nachträgliche, auf die erhaltenen kristallisationskinetischen Daten gestützte Berechnung ergibt, daß die von der Transporteinschnürung hervorgerufene zusätzliche Überspannung bzw. Polarisation vernachlässigbar ist (vgl. Abschnitt VI. 4, insbes: S. 102).

Die Möglichkeit eines ausschließlichen direkten Durchtritts zu den Halbkristallagen scheidet im vorliegenden Fall wegen der festgestellten Adatombedeckung aus. Denn eine z.B. kathodische Überspannung würde nach der unten folgenden Gl (39c) eine über den Gleichgewichtswert erhöhte Adatomkonzentration

bewirken. Dadurch entstünde zur Halbkristallage hin ein Konzentrationsgradient, sofern der Einbau aus der Adatomphase in die Stufe nicht völlig gehemmt ist. Damit ergibt sich aber notwendig ein endlicher Oberflächentransport nach dem 1. Fickschen Gesetz. Der Durchtritt wäre nicht mehr auf die Halbkristallagen beschränkt.

Aus der festgestellten Adatombedeckung ist also zu folgern, daß die Silberabscheidung unter den vorliegenden Bedingungen zumindestens teilweise über die Adatomschicht und einen Oberflächentransport in derselben verläuft.

Für die Lokalisierung des gehemmten Teilschrittes ergeben sich nun zwei Möglichkeiten:

1. Der Platzwechsel der Adatome während ihres Oberflächentransportes ist gehemmt.
2. Der Einbau aus der Adatomphase in die Halbkristallage ist gehemmt.

Die zweite Möglichkeit wird von Fleischmann und Harrison diskutiert⁵¹⁾. Allgemein wird immer der Prozeß stärker gehemmt sein, der die größere Aktivierungsenergie besitzt. Auf einer von anderen Stoffen freien Oberfläche, z.B. im Vakuum, ist zu erwarten, daß die Aktivierungsenergie des Einbaus kleiner als die der Oberflächendiffusion ist. Denn beides sind Platzwechselschritte von gleicher Art, jedoch wird der Einbau in die Halbkristallage wegen der Zunahme der Zahl erstnächster Nachbarn mit einer Energieabgabe verbunden sein, die zu einer Senkung der Schwelle der Aktivierungsenergie führt. Dadurch würde die Hemmung des Oberflächentransportes die größere sein.

In dem hier vorliegenden kondensierten System werden diese Verhältnisse durch die Solvatation der Metalloberfläche modifiziert. Mit dem Platzwechsel der Adatome ist stets ein Platzwechsel von Solvatmolekülen verbunden. Die beim Einbau eines Adatoms in die Halbkristallage freiwerdende Energie wird aber die zur Verdrängung des Solvateilchens benötigte übertreffen, da das Metallatom auch in der Position der Halbkristallage eine stärkere Bindungsenergie an sein eigenes

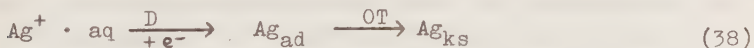
Kristallgitter besitzen dürfte, als zum Beispiel das Wassermolekül. So wäre auch hier eine Senkung der Aktivierungsenergie des Einbau-Platzwechsels gegenüber dem Platzwechsel der Oberflächendiffusion möglich.

Anders sind demgegenüber die Verhältnisse an Ionenkristallen. Die Kristallisation von Salzen ist mit keinem Ladungsdurchtritt durch die Phasengrenze verbunden. Die Abscheidung erfolgt direkt an den Wachstumsstellen, sodaß die Aktivierungsenergie der Dehydratisierung tatsächlich den Einbaugeschwindigkeitsbestimmend werden läßt. 41) 52)

Der gehemmte Teilschritt der Abscheidungsfolge wird also in dem hier untersuchten System im Oberflächentransport zu suchen sein. Wäre dieser ganz ungehemmt, so könnten bei der hohen Austauschstromdichte 31) 53) nur weit kleinere als die beobachteten Überspannungen auftreten. Je größer aber diese Hemmung ist, umso mehr wird der Durchtritt auf einen Streifen beiderseits der Wachstumslinie eingeschnürt. Das gleiche betrifft den Transport im Elektrolyten. Das Zusammenwirken von Oberflächendiffusion und Durchtritt soll nun quantitativ formuliert werden.

V. 4. Die quantitative Fassung des Kristallisationsmechanismus'

Aus den im Vorigen diskutierten Beobachtungen ergibt sich als kinetisch bestimmender Teil der Abscheidungsfolge:



Ag_{ad} = Silber in der Adatomphase D = Durchtritt

Ag_{ks} = Silber im Kristallgitter OT = Transport auf der
Oberfläche zur
Wachstumsstufe.

Eine quantitative Formulierung dieses Kristallisationsmechanismus' findet sich, dargestellt im Vergleich mit anderen Mechanismen, bei K.J. Vetter³⁰⁾. Sie wurde erstmals von W.

Lorenz⁵⁴⁾ in ähnlicher Form gegeben und ist neuerdings von Schnittler erneut und allgemeiner abgeleitet und diskutiert worden⁵⁵⁾. Es werden dabei folgende Voraussetzungen gemacht:

V. 4 A. Voraussetzungen

1. Die Adatomphase besteht aus neutralen Silberatomen im Zustand eines zweidimensionalen idealen Gases, entsprechend einer Henryschen Adsorptionsschicht, deren Aktivität der Konzentration proportional ist, d.h. es wird mit kleinen Bedeckungsgraden $\Theta \ll 1$ gerechnet.
2. Für die Oberflächendiffusion der Adatome zu den Wachstumsstufen gilt ein von der Adatomkonzentration unabhängiger Diffusionskoeffizient, so daß mit den Fickschen Gesetzen gerechnet werden kann.
3. Die Wachstumsstufe ist eine Liniensenke. Durch thermische Aufrauung ist der Abstand der Halbkristallagen an der Stufe klein gegen die Eindringtiefe der Oberflächendiffusion (s.u.).
4. An der Wachstumslinie herrscht beiderseits die Adatomgleichgewichtskonzentration.
5. Die Elektrolytseite der Doppelschicht steht im Gleichgewicht mit dem Innern des Elektrolyten.
6. Die Schwankungen des Abstandes der Wachstumslinien sind begrenzt, so daß die Abstände immer groß gegenüber der Eindringtiefe der Oberflächendiffusion bleiben. Es kann dann mit einem mittleren Abstand $2x_0$ gerechnet werden.
7. Die Wanderung der Wachstumslinien ist vernachlässigbar, d.h. die Packungsdichte der Netzebenen ist groß gegen die Adatombedeckung, was in ähnlicher Form mit Voraussetzung Nr. 1 gefordert wird.

V. 4 B. Ableitung des Konzentrationsverlaufes in der Adatomschicht

Zur Ableitung der Konzentrationsverteilung der Adatome wird die Diffusionsbilanz auf der Oberfläche mit dem 2. Fickschen Gesetz angesetzt:

$$D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} - \frac{i_-}{zF} - \frac{i_+(x)}{zF} = 0 \quad (38)$$

D = Oberflächendiffusionskoeffizient $c(x)$ = Konzentration

x = Abstand von der Wachstumslinie der Adatome

c_∞ = c an der Stelle $x = \infty$ bei Vorhandensein einer einzelnen Wachstumslinie

i_0 = Austauschstromdichte des Gleichgewichtszustandes mit $c = c_0$

$$i_- = -i_0 \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha) F \cdot \eta}{RT}\right); \quad z = 1 \quad (39a)$$

$$i_+(x) = i_0 \cdot \frac{c(x)}{c_0} \exp\left(\frac{\alpha \cdot F \cdot \eta}{RT}\right); \quad \eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{c_\infty} \quad (39b, c)$$

Die Überspannung η ist nach Voraussetzung Nr. 4 am Ort der Wachstumslinie eine reine Durchtrittsüberspannung. Mit steigender Entfernung x zur Wachstumslinie geht diese Durchtrittsüberspannung zu einem immer größeren Teil in reine Kristallisationsüberspannung über; bei $x \longrightarrow \infty$ liegt nur noch letztere vor.

Zur Lösung der nichtlinearen Differentialgleichung 2. Grades werden folgende Randbedingungen für $c(x)$ benutzt:

$$c(0) = c_0$$

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x_0} = 0 \quad \text{gleichbedeutend mit } c(2x_0) = 0$$

Um aus der erhaltenen Konzentrationsfunktion $c(x)$ (vgl. Abb. 30) die durchschnittliche Stromdichte i auf einer, eine größere Anzahl Wachstumslinien besitzenden Fläche zu erhalten, wird das 1. Ficksche Gesetz angewendet:

$$i = - \frac{F \cdot D}{x_0} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$$

Die resultierende Beziehung lautet in kürzester Form:

$$i = i_D \cdot \frac{\lambda_0}{x_0} \cdot \tanh \frac{x_0}{\lambda_0} \quad (40)$$

$$i_D = i_0 \cdot \left[\exp \left(- \frac{\alpha}{RT} F \eta \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha)}{RT} F \eta \right) \right] =$$

= scheinbarer konventioneller Durchtrittsstrom (40a)

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{FDc_0}{i_0}} \cdot \exp \left(- \frac{\alpha F}{2 RT} \eta \right) = \text{Eindringtiefe der Oberflächendiffusion} \quad (40b)$$

x_0 = Halber mittlerer Abstand der Wachstumslinien

Im Falle relativ großer Wachstumsliniendistanzen, verglichen mit der Eindringtiefe der Oberflächendiffusion, d.h. für $x_0 \gg \lambda_0$, nimmt Gl. (40) eine einfache Näherungsform an, entsprechend der Annäherung des $\tanh(x_0/\lambda_0)$ an den Wert 1:

$$i = i_D \cdot \frac{\lambda_0}{x_0} \quad (41)$$

Diese Näherung ist recht gut, für $x_0 \geq 2,7 \cdot \lambda_0$ beträgt der Fehler in i bereits weniger als 1 %.

Die Aussage der Gl (41) läßt sich an dem Diagramm $c(x)$ veranschaulichen, wie Abb. 30 zeigt:

$$c(x) = c_0 \cdot \exp \left(- \frac{F}{RT} \eta \right) + c_0 \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{F}{RT} \eta \right) \right] \cdot \exp \left(- \frac{x}{\lambda_0} \right)$$

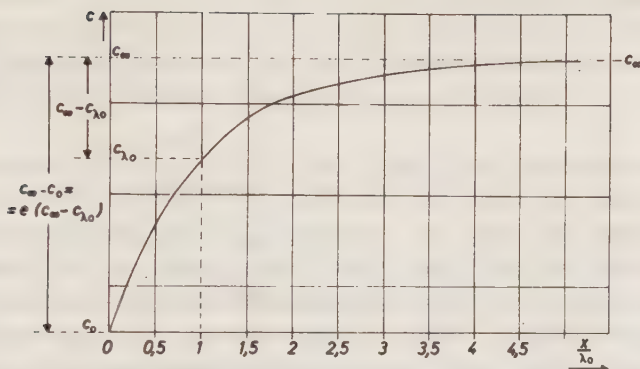


Abb. 30 Theoretische Adatomkonzentration c als Funktion des Abstandes x von einer einzelnen Wachstumslinie während einer kathodischen Überspannung vom Betrage $\frac{RT}{F}$.
 λ_0 = Eindringtiefe der Oberflächendiffusion. $\lambda_0 \ll x_0$.
 $2x_0$ = Abstand der Wachstumslinien.

Die Eindringtiefe λ_0 der Oberflächendiffusion ist gleich der Entfernung von der Wachstumsstufe bis zu der Linie, die alle Stellen verbindet, an denen die Differenz zwischen der örtlichen Adatomkonzentration $c(x)$ und der Konzentration in unendlicher Entfernung von der Wachstumslinie, c_{∞} , gerade das $\frac{1}{e}$ -fache der Differenz zwischen der Adatomkonzentration c_0 direkt an der Wachstumsstufe und c_{∞} beträgt:

$$c_{\infty} - c(\lambda_0) = \frac{1}{e} (c_{\infty} - c_0) \quad (42)$$

Damit kann Gleichung (41), $i = i_D \cdot \lambda_0 / x_0$, so verstanden werden, als läge jede Wachstumslinie in einem Streifen der Breite $2\lambda_0$ mit einer Stromdichte i_D . Innerhalb des Streifens wäre:

$$i = i_D \text{ (} i_D \text{ nach Gl (40a)) ; } c = c_0 ; D \longrightarrow \infty$$

Außerhalb des Streifens herrschte überall die Stromdichte null, entsprechend wäre:

$$c = c_{\infty}$$

$$D \longrightarrow 0$$

Diese Überspannung würde sich wie eine reine Durchtritts-überspannung bei einer auf den Teil $\frac{\lambda_0}{x_0}$ reduzierten Elektrodenfläche verhalten, wenn nicht λ_0 selbst Funktionen der Überspannung und damit der Stromdichte wären. $\lambda_0(i)$ ist eine sich relativ schnell mit der Auffüllung der Adatombedeckung einstellende Größe, während sich $x_0(i)$ relativ langsam mit der Vergrößerung der Wachstumspyramiden einstellt. Es gibt deshalb zwei verschiedene Stromspannungskurven, eine stationäre, bei der sowohl $\lambda_0(i)$ als auch $x_0(i)$ eingestellt sind, und eine sog. nichtstationäre, bei der nur $\lambda_0(i)$ eingestellt ist, während $x_0(i)$ auf gänzlich fehlende Einstellung extrapoliert wird, so daß gilt: $x_0 = \text{konst.}$

V. 4 C. Die stationäre Stromspannungsbeziehung

Wie die Meßergebnisse zeigen werden, kann im vorliegenden Fall die oben diskutierte Näherungsgleichung (41) angewandt werden, weil die Voraussetzung $\frac{x_0}{\lambda_0} > 2,7$ zutrifft. Die Gleichung lautet hier in ausgeschriebener Form:

$$i_s = \frac{\sqrt{F \cdot D \cdot c_0 \cdot i_0}}{x_0(\eta)} \left[\exp \left(+ \frac{(\alpha/2)F}{RT} \eta_s \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha/2)F}{RT} \eta_s \right) \right] \quad (43)$$

Dabei soll i_s die stationäre Stromstärke bedeuten, die sich für eine stationäre Überspannung η_s einstellt, wenn das Spiralsystem der Stufen der Schraubenversetzungen Zeit hat, den der Überspannung entsprechenden Stufenabstand einzunehmen.

Die Theorie des Kristallwachstums über Schraubenversetzungen 13) 37) 38) 39) liefert für das Spiralsystem der Wachstumsstufen verschiedene analytische Näherungen, von denen die

erste nur für genügend große Entfernung vom Spiralsystem gilt. Sie besteht in einer Archimedischen Spirale. Mit diesem sehr einfachen und auch vielzitierten Spiralmmodell ^{38) 40)} ist der Stufenabstand überall, auch im Zentrum:

$$2 x_0 = 4 \pi r_c \quad (44)$$

r_c = Radius des kritischen Flächenkeimes.

Eine zweite, bessere und schon in der Originalarbeit von Burton, Cabrera und Frank ¹³⁾ als solche angegebene geometrische Näherung für das Spiralsystem gibt im Gegensatz zur vorigen Näherung bereits richtig wieder, daß die Stufenabstände in Zentrumsnähe kleiner sind; sie liefert für Stufen, die unendlich weit vom Zentrum entfernt sind:

$$2 x_0 = 20 r_c \quad (45)$$

Mit diesem Abstand soll in der vorliegenden Arbeit, in Übereinstimmung mit einer Reihe von anderen Autoren ^{39) 41) 56)} gerechnet werden. Die Beziehung Gl.(45) ist wie die ganze Theorie ¹³⁾ auf kleine relative Übersättigungen beschränkt, sie gilt also nur für $\eta_k \ll 25$ mV. Für r_c ergibt die 2-dimensionale Gibbs-Thomsonsche Gleichung:

$$r_c = \frac{\varphi \cdot A}{F \cdot \eta} \quad (46)$$

φ = Spezifische freie Kantenenthalpie (Kantenarbeit)

A = Fläche, die ein Mol des Metalls in monoatomarer Schicht mit der Packungsdichte der betreffenden Kristallfläche einnimmt.

Gleichung (43) nimmt damit die Form an:

$$i_s = \frac{\sqrt{F^3 D c_0 i_0}}{10 \varphi A} |\eta_s| \cdot \left[\exp\left(+ \frac{(\alpha/2) F}{RT} \eta_s\right) - \exp\left(- \frac{(1-\alpha/2) F}{RT} \eta_s\right) \right] \quad (47a)$$

Abgekürzt:

$$\frac{i_s}{|\eta_s|} = \frac{\sqrt{F^3 D c_0 i_0}}{10 \varphi A} \cdot f(\eta_s) \approx Q \cdot f(\eta_s) \quad (47b)$$

Die linearisierte Form (47b) erlaubt eine graphische Auftragung der Meßwerte. Aus der Steigerung Q der ausgleichenden Geraden kann z.B. der Oberflächendiffusionskoeffizient erhalten werden, sofern die anderen Faktoren in Q sowie α anderweitig bekannt sind:

$$D = \frac{10^2 \cdot \rho^2 \cdot A^2}{F^3 \cdot c_o \cdot i_o} \cdot Q^2 ; \quad Q \equiv \frac{d\left(\frac{i_s}{\eta_s}\right)}{d\left[f(\eta_s)\right]} \quad (48)$$

Eine fast gleiche Beziehung wird sich aus der nichtstationären Stromspannungskurve ergeben.

V. 4 D. Die nichtstationäre Stromspannungsbeziehung

Wird durch schnelle Umschaltungen der Stromdichte ermöglicht, daß η gemessen werden kann, ehe sich das Spiralsystem durch Wanderung der Wachstumsstufen mit seinem Stufenabstand auf den neuen Überspannungswert einstellt, so kann x_o in Gl (41) als konstant angesehen werden:

$$i = \frac{i_D(\eta) \cdot \lambda_o(\eta)}{x_o} \quad (49)$$

In ausgeschriebener Form lautet dann die Stromspannungskurve:

$$i = \frac{\sqrt{F \cdot D \cdot c_o \cdot i_o}}{x_o} \cdot \left[\exp\left(+ \frac{(\alpha/2)F}{RT} \eta\right) - \exp\left(- \frac{(1-\alpha/2)F}{RT} \eta\right) \right] \quad (50)$$

Dies entspricht der bekannten Beziehung für die Durchtrittsüberspannung, wenn eine effektive Austauschstromdichte $i_{o,eff}$ und ein effektiver Durchtrittsfaktor α_{eff} eingeführt werden:

$$i_{o,eff} = \frac{\sqrt{F \cdot D \cdot c_o \cdot i_o}}{x_o} ; \quad \alpha_{eff} = \frac{\alpha}{2} \quad (51)$$

Für die Beziehung Gl. (50) läßt sich ein Kristallisationswiderstand R_k definieren:

$$R_k \equiv \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\eta=0} \quad \text{wobei } x_0 = \text{konst.} \quad (52)$$

Dem Kristallisationswiderstand läßt sich analog zur Austauschstromdichte der Durchtrittsüberspannung eine Kristallisationsaustauschstromdichte i_k zuordnen, die dem in Gl (51) definierten $i_{0,\text{eff}}$ gleich ist:

$$i_k = \frac{RT}{F} \cdot \left(\frac{di}{d\eta} \right)_{\eta=0} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{R_k} \quad (53)$$

$$i_k = \frac{\sqrt{F \cdot D \cdot c_0 \cdot i_0}}{x_0} \quad (54)$$

$$i_k = \frac{i_0 \cdot \lambda_0 (\eta=0)}{x_0} ; \quad \lambda_0 = \sqrt{\frac{F \cdot D \cdot c_0}{i_0}} \cdot \exp \left(- \frac{\alpha F}{2 RT} \eta \right) \quad (55)$$

Damit wird deutlich, daß i_k die tatsächliche Austauschstromdichte des Systems im Gleichgewichtszustand ist, denn sie ist die auf den Flächenteil $\frac{\lambda_0 (\eta=0)}{x_0}$ reduzierte Durchtritts-Austauschstromdichte.

$\lambda_0 (\eta=0)$ ist gleich der mittleren Verschiebung der Adatome während ihrer mittleren Verweilzeit in der Adatomphase¹³⁾.

Die lineare Annäherung an die Stromspannungskurve bei $\eta=0$ gehorcht somit der bekannten, für Austauschstromdichten gültigen Gleichung:

$$i = i_k \cdot \frac{F}{RT} \cdot \eta$$

Wird in Gl. (54) x_0 als Funktion der vor den Umschaltungen herrschenden stationären Überspannungen η_s formuliert, so erhält man mit Gl. (45) und (46):

$$i_k (\eta_s) = \frac{\sqrt{F \cdot D \cdot c_0 \cdot i_0}}{10 \cdot \varphi \cdot A} \cdot F \cdot |\eta_s| \quad (57)$$

Aus einer graphischen Darstellung $i_k (\eta_s)$ kann somit als Steigung erhalten werden:

$$\frac{di_k}{d|\eta_s|} = \frac{\sqrt{F^3 \cdot D \cdot c_0 \cdot i_0}}{10 \cdot \varphi \cdot A} \equiv S \quad (58)$$

Hieraus ergibt sich der Oberflächendiffusionskoeffizient in Analogie zu Gl. (48):

$$D = \frac{10^2 \cdot q^2 \cdot A^2}{F^3 \cdot c_0 \cdot i_0} \cdot s^2 \quad (59)$$

Sowohl S in Gl (59) wie Q in Gl (48) haben die Dimension einer Leitfähigkeit.

VI. Die kristallisationskinetischen Größen

1. Kritische Diskussion der Strom- und Spannungsmeßwerte.

A. Fehler bei der Herstellung der Konstantstromdichte

Die verschiedenen Folgen von parabelförmigen Strom-Zeit-Funktionen, deren apparative Erzeugung in Kapitel III beschrieben ist, wurden mit dem dort gekennzeichneten Schreiber aufgenommen und auf ihren quadratischen Verlauf und auf Einhaltung der Umschaltfaktoren überprüft. Dabei ergab sich eine maximale Abweichung in der Stromstärke von $\pm 2 \%$. Die Linearität des Schreibers war dabei $\pm 0,1 \%$ vom Vollausschlag.

Zur Ermittlung des daraus folgenden Fehlers der Stromdichte sind nun mehrere Fälle zu unterscheiden.

Eine relative Abweichung der Stromstärke vom Sollwert, die während der ganzen Wachstumszeit gleichbleibt, ist mit der folgenden Gl. (8) nach Abschnitt II.1 in eine solche der Stromdichte umzurechnen:

$$I = A \cdot i^3 \cdot t^2 ; \quad A = \text{konst} \quad (8)$$

$$\frac{\Delta i}{i} \approx \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta I}{I} ; \quad \text{da: } \frac{di}{dI} = \frac{1}{3} \cdot \frac{i}{I} \quad (60)$$

Der relative Fehler in i ist somit ein Drittel des mit dem Schreiber gemessenen relativen Fehlers in I, wenn letzterer klein gegen 1 ist.

Der andere Extremfall ist der einer sehr kurzzeitigen Abweichung der Stromstärke vom Sollwert. Dabei soll sich die Oberfläche 0 des Kristalls noch nicht von der vorgeschriebenen Größe entfernen. Dann ist:

$$\frac{\Delta i}{i} = \frac{\Delta I}{I} \quad \text{wegen } I = 0 \cdot i \quad (61)$$

Bewegt sich die Abweichung Δi zwischen den beiden Extremfällen, d.h. dauert sie vom Zeitpunkt t_1 bis zum Zeitpunkt t_2 , so gilt zu Beginn die vorstehende Gl (61). Anschließend nähert sich der relative Fehler langsam dem mit Gl (60) gegebenen Wert. Es tritt außer diesem noch eine Abweichung ΔV des Volumens vom Sollwert V ein:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{t_1 \int_{t_1}^{t_2} \Delta I \, dt}{\int_0^{t_2} I \, dt} \quad (62)$$

Daraus ergibt sich ein relativer Oberflächenfehler zur Zeit t_2 von:

$$\frac{\Delta 0}{0} = \frac{2}{3} \frac{\Delta V}{V} \quad (63)$$

Wird zum Zeitpunkt t_2 die vorgeschriebene Stromstärke wieder erreicht, so herrscht deshalb anfangs trotzdem eine falsche Stromdichte. Der relative Fehler ist:

$$\frac{\Delta i}{i} = \frac{\Delta 0}{0} \quad (64)$$

Dieser Fehler läßt sich nach oben abschätzen. Im ungünstigsten Fall ist in Gl (62) $t_1 = 0$. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{V} &= \frac{\Delta I}{I} \\ \left(\frac{\Delta i}{i} \right)_{t=t_2} &\approx \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta I}{I} \end{aligned} \quad (65)$$

Der relative Fehler in der Stromdichte kann also nie größer werden als der in der Stromstärke. Damit bleibt er unter $\pm 2\%$, soweit er apparativ von der Erzeugung der Strom-Zeit-Funktionen bedingt ist.

VI. 1. B. Stromdichtefehler aufgrund der Gestalt des Kristalls

Der größte Stromdichtefehler dürfte von der Abweichung der Oberfläche des wachsenden Kristalls von der eines idealen Oktaeders herrühren.

Da die wahre Kristallgestalt experimentell nicht exakt zu ermitteln war, wurde - um eine einheitliche Berechnung zu ermöglichen - allen Kristallen, wie in Abschnitt II.1 erwähnt, die gleiche ideale Oktaeder-Form zugrunde gelegt. Dies gilt es nun näher zu begründen.

Im Mikroskop konnten nur zwei exakte Befunde zur Kristallgestalt erhalten werden. Einmal war nur das Bild der Kristallspitze in Aufsicht, senkrecht zur Platin-Elektrodenoberfläche, zu erfassen und zum zweiten die Gesamthöhe des Kristalls über der Elektrodenfläche, letzteres durch Verstellen der Tiefenschärfe. Eine seitliche Betrachtung vor allem der Anwachsstelle ist unmöglich, weil die wegen der Kleinheit der Objekte benötigten hochvergrößernden Objektive einen so geringen Arbeitsabstand besitzen, daß die Glasfassung der Elektrode einer seitlichen Annäherung des Objektivs im Wege steht.

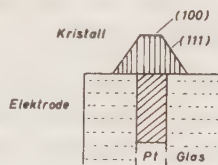
Aus dem mikroskopischen Befund der Kristallaufsicht ergab sich nun, daß die Kristalle vorwiegend Oktaederflächen besaßen, erkenntlich an der drei- oder sechszähligen Eigensymmetrie der Flächen. Außerdem kamen Würfel Flächen vor mit ihrer vier- oder achtzähligen Eigensymmetrie. Diese Tracht stimmt mit der Gleichgewichtsform der **Stranski-Kossel** Theorie überein¹⁷⁾. Es wurden auch laufende Beobachtungen während des Wachstums ausgeführt. Der beobachtete Kristall blieb sich stets während seines Wachstums stereometrisch ähnlich. Aus

der größten Höhe und dem größten Querschnitt des Kristalls ergab sich ausnahmslos ein annähernd globulistischer Habitus. Die festgestellten Abweichungen davon betrugen umgerechnet auf die Oberfläche relativ maximal 10 % zum Volumen. Die Höhe des größten Querschnitts über der Elektrodenfläche und seine Größe lassen sich aber nur sehr ungenau feststellen, da dessen mikroskopisches Bild durch die Überlagerung mit dem Bild der darüberliegenden Partien des Kristalls verschwimmt, denn letzteres ist dann in der Tiefenschärfe notwendig unscharf eingestellt. Immerhin konnte festgestellt werden, daß die Höhe des größten Querschnitts im allgemeinen weniger als die Hälfte der Gesamthöhe des Kristalls über der Elektrode betrug.

Zur Abschätzung eines geeigneten Polyedermodells für die Stromdichteberechnung muß eine Betrachtung der Wachstumsmöglichkeiten mit herangezogen werden. Abb. 31 zeigt einen Halbpolyeder im Schattenriß, im vorliegenden Falle mit einer Übergangstracht zwischen Oktaeder und Cuboktaeder, entsprechend der mikroskopischen Trachtbestimmung:

Abb. 31

Schattenriß eines aufgewachsenen Halb-Cuboktaeders

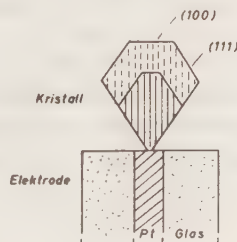


Es handelt sich hier um einen Extremfall, in dem die Höhe des größten Querschnitts mit der Basisfläche zusammenfällt. Sieht man von der Abrundung durch die Würfel Flächen ab, so ist das für die Stromdichteberechnung maßgebende Verhältnis von Oberfläche zu Volumen dem eines idealen Oktaeders gleich.

Den anderen Extremfall zeigt Abb. 32.

Abb. 32

Schattenriß eines Cuboktaeders in zwei Entwicklungsstadien



Aus den dargestellten zwei Entwicklungsstadien ist unmittelbar abzulesen, daß wie im vorigen Fall der Abb. 31 das Wachstum nur an der nach oben gewandten Halbspäre erfolgt, so daß im Vergleich zu jenem Fall die wirksame Oberfläche, bezogen auf das Volumen, nur halb so groß ist.

Die erwähnten mikroskopischen Befunde geben nun einen Hinweis auf ein Wachstum gem. Abb. 31. Auch erscheint ein Wachstum nach Abb. 32 in der dargestellten extremen Form unwahrscheinlich, da die untere Halbsphäre am Wachstum nicht beteiligt und daher in irgend einer Form passiviert sein müßte, in unbegründetem Gegensatz zu den anderen Flächen des Kristalls. So ergibt sich als wahrscheinliche Form die in Abb. 31 dargestellte, jedoch mit einer Abwandlung in Richtung des in Abb. 32 dargestellten Kristalls. Aus diesem Grunde und wegen der Verrundung durch die Würfelflächen wäre die bei Zugrundelegung eines idealen Oktaeders erhaltene Oberfläche zu groß. Doch muß mit einer Abweichung in der entgegengesetzten Richtung gerechnet werden, die durch eine Verzerrung der Gestalt des Cuboktaeders zustande kommt, wie sie oben - soweit beobachtbar - mit rund 10 % angegeben wurde.

Damit erscheint das regelmäßige Oktaeder als Mittel über die verschiedengerichteten Fehler. Selbstverständlich hätte auch der Cubus als Mittelwert herangezogen werden können, denn er unterscheidet sich im Verhältnis der Oberfläche zum Volumen nur um rund 5 % vom Oktaeder. Die Fehlerbreite der Stromdichte, die bei der angewandten experimentellen Methode unvermeidlich erscheint, dürfte daher in einem Intervall von $\pm 10\%$ liegen. Schließlich kann im allgemeinen nicht mit einer über den ganzen Kristall konstanten Stromdichte gerechnet werden, sondern nur mit einem mittleren Wert nach Gl. (6), wie die Diskussion der Abb. 32 gezeigt hat.

Eine genauere Kenntnis der Stromdichte würde elektronenmikroskopische Aufnahmen oder zumindest Silhouettenaufnahmen von allen Seiten des Kristalls erfordern.

VI. 1 C. Stromdichtefehler durch elektrochemische Parallelreaktionen

Es bleibt noch zu untersuchen, ob der ganze faradaysche Strom zur Silberabscheidung dient, oder ob Parallelreaktionen beteiligt sind. Als solche kämen in dem verwendeten elektrochemischen System nur die Reduktion des gelösten Sauerstoffes, der Wasserstoffionen oder der Nitrationen des Silbersalzes infrage. Die Reduktion der Nitrationen ist jedoch im ersten Reaktionsschritt an die Anwesenheit von Nitrationen gebunden, wie die Aufklärung des elektrochemischen Reaktionsmechanismus durch K.J. Vetter ergab¹⁾. Damit schadet diese Parallelreaktion aus.

Die Sauerstoffaktivität in der Silbernitratlösung liegt beim Eintauchen einer Silberelektrode stets über das Potential der Sauerstoffelektrode thermodynamisch fest und ist mit der Nernstschen Gleichung durch folgenden Ausdruck implizit gegeben:

$$E_{O,Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag+} = E_{O,O_2} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H+} - \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2O}$$

$$E_{O,Ag} = 0,799 \text{ V}$$

(66)

$$E_{O,O_2} = 1,227 \text{ V}$$

Die Abweichung des von der Silberelektrode festgelegten Potentials vom Gleichgewichtswert der Sauerstoffelektrode unter dem O_2 -Druck der atmosphärischen Luft beträgt nach Gl. (66) höchstens einige 10 mV. Dazu addiert sich bei Stromfluß die herrschende Überspannung.

Um die Größe des durch Sauerstoffumsatz zustandekommenden, mit der Silberabscheidung konkurrierenden Stromes abzuschätzen, können Messungen an Silber von Krasilschikow⁵⁷⁾ und an Platin von Hamann⁵⁸⁾ herangezogen werden. Ein Vergleich der dort angegebenen Stromspannungskurven bzw. Durchtrittswiderstände mit

den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Kristallisationswiderständen ergibt jedoch einen Abstand von mehr als vier Zehnerpotenzen. Ebenfalls vernachlässigbar ist nach den bei K.J. Vetter¹⁾ angegebenen Werten die Parallelreaktion der Wasserstoffionen-Reduktion. Die Unempfindlichkeit des Gleichgewichtspotentials der Silberionenelektrode gegenüber der Sättigung konzentrierter Silbersalzlösungen mit Luft wird auch von H. Schneider⁵⁹⁾ berichtet.

Somit kann der ganze faradaysche Strom als Kristallisationsstrom in Rechnung gestellt werden.

VI. 1 D. In der Theorie nicht erfaßte Teilüberspannungen

Die Ableitung der Stromspannungsbeziehung in Kapitel V.4 setzte näherungsweise voraus, daß die Elektrolytseite der starren Doppelschicht auch bei Stromfluß mit dem Innern des Elektrolyten im Gleichgewicht steht. Es ist Aufgabe dieses Abschnittes, die Güte der Näherung zu untersuchen.

Prinzipiell ist das Auftreten von Diffusionsüberspannung, Reaktionsüberspannung und Widerstandspolarisation möglich. Diese werden mitgemessen, sind jedoch in der Überspannung der Theorie nicht enthalten. In dem untersuchten System entfällt aber die Reaktionsüberspannung völlig, da das Silberion in der Form $\text{Ag}^+ \cdot \text{aq}$ vorliegt und die Aktivierungsenergie der Desolvatation der Durchtrittsreaktion zugehört: 31) 53) 60)



Da die Lösung kein Leitsalz enthielt, sind die Widerstandspolarisation η_Ω und die Diffusionsüberspannung η_d gleich groß. Um diese näherungsweise zu berechnen, werde vorausgesetzt:

$$f_+ = f_- = 1; \quad f_+, f_- \neq f(x) \quad (67)$$

f_+, f_- = Aktivitätskoeffizient in der Diffusionsschicht
 x = Abstand von der Elektrode

Das hier vorliegende sphärische Transportproblem ergibt für eine Halbkugelform von Elektrode und Elektrolyt:

$$\eta_d + \eta_\Omega = 2 \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \frac{i \cdot r}{2 \cdot D_+ \cdot F \cdot c_1} \right) \quad (68)$$

r = Radius der halbkugelförmigen Elektrode

i = Stromdichte auf der halbkugelförmigen Elektrode

c_1 = Konzentration im Innern des Elektrolyten in
Mol AgNO_3 pro cm^3

D_+ = Diffusionskoeffizient der Silberionen.

Der zugehörige Polarisationswiderstand ist:

$$\left(\frac{d(\eta_d + \eta_\Omega)}{di} \right)_{i \rightarrow 0} = \frac{RT}{F} \frac{r}{D_+ \cdot F \cdot c_1} \quad (69)$$

Für D_+ wird entsprechend dem Näherungscharakter der Gl (68) ein abgeschätzter Wert von $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ eingesetzt. Damit ergibt sich für einen bei den Experimenten aufgetretenen mittleren Kristallradius von $5 \mu\text{m}$ ein Polarisationswiderstand nach Gl (69) von rund $1,5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Die gefundenen Kristallisationswiderstände lagen um zwei Größenordnungen darüber, so daß in einer Fehlergrenze von Prozentgröße die gemessene Gesamtüberspannung direkt in Gl. (40 bis 40b) eingesetzt und nach der entwickelten Theorie ausgewertet werden kann.

VI. 2. Auswertung und Ermittlung des Oberflächendiffusionskoeffizienten

2A. Die stationäre Stromspannungskurve

Wie im apparativen Teil, Kapitel II, erläutert, konnten auf ein und denselben Kristall nacheinander drei verschiedene galvanostatische Stromdichten angewendet werden. Die Umschaltung vollzog sich jeweils in einer Zeit von etwa 1 ms. Die zugehörigen Spannungsübergänge hatten die am Beispiel der Abb. 33

gezeigte Form:

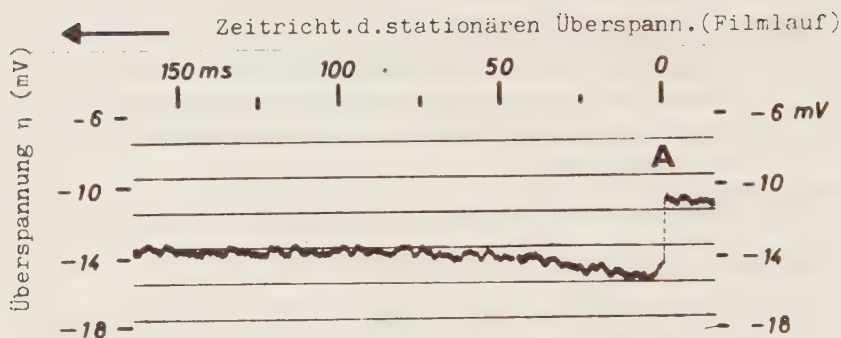


Abb. 33 Stationäre Überspannung, geschrieben von rechts nach links. Zum Zeitpunkt "A", Umschaltung der stationären Stromdichte von -80 auf -240 mA.cm^{-2} . Überspannung bei "A": $-10,8 \text{ mV}$ (Störspannung vgl. S. 56).

Während der auf dem Film registrierten Zeit des Überganges auf den höheren Überspannungswert stellt sich das Spiralsystem der Schraubenversetzungen auf einen kleineren Abstand, d.h. auf eine größere Stufenlänge ein. Daher wird die stationäre Überspannung von höheren Werten aus erreicht.

Aus Messungen an fünf verschiedenen Kristallen wurde die nach Gl. (47a,b) umgeformte Stromspannungskurve der Abb. 34 erhalten.

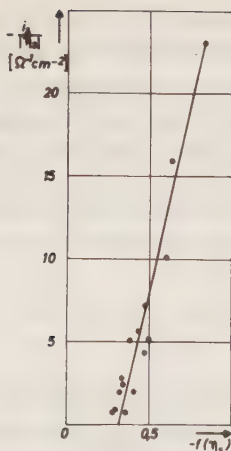


Abb. 34

Nach Gl. (47b) umgeformte stationäre Stromspannungskurve

Die Darstellung läßt sich nach der Theorie, insbesondere nach Gl. (48) auswerten, sofern sich für den theoretisch nicht zu erwartenden Abszissenabschnitt eine gesonderte Erklärung finden läßt. Eine solche wird später in Abschnitt VI.4 diskutiert. Die Steigung Q der Ausgleichsgeraden ergibt nach Gl. (48) den Oberflächendiffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{10^2 \cdot \varphi^2 \cdot A^2}{F^3 \cdot c_0 \cdot i_0} \cdot \eta^2$$

Für A wird die von einem Mol Gitterbausteinen des Metalls in monomolekularer Schicht eingenommene Fläche mit einer über (111) und (100) gemittelten Packungsdichte eingesetzt. Für i_0 wird ein ebenfalls über (111) und (100) gemittelter Wert von $28 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ verwendet, während α für die (100)- sowie für die (111)-Fläche gleich 0,61 ist, beides nach Messungen von Vetter und Bachmann^{31) 53)}. Für die Kantenarbeit φ wird der von Budewski und Mitarb.⁴⁶⁾ auf der Würfel­fläche mit Hilfe 2-dimensionaler Keimbildung gemessene Wert von $\varphi_k = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-1}$ verwendet. Eine Messung der Kantenarbeit auf der Oktaederfläche ist noch nicht veröffentlicht worden. Die rechnerische Ermittlung aus der Kantenarbeit der (100)-Fläche

scheitert an der ungenauen Kenntnis des Verhältnisses der Abtrennenergien in erstnächster zu denen in zweit- oder drittnächster Nachbarschaft, sowie an der Unsicherheit der Abtrennentropien, besonders an der hier in Form einer elektrolytischen Doppelschicht vorliegenden kondensierten Phase.

Als Wert für den Oberflächendiffusionskoeffizienten ergibt sich aus der stationären Stromspannungskurve unter Übernahme der angeführten Größen bei 25°C:

$$D = 0,4_3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Die in diesen Diffusionskoeffizienten eingehende, von Budewski und Mitarb.⁴⁶⁾ gemessene Kantenarbeit φ_k erscheint mit $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ erg cm}^{-1}$ etwas niedrig, verglichen mit der aus der spezifischen Freien Oberflächenenthalpie (Oberflächenarbeit) σ für die Seitenfläche einer Stufe von monoatomarer Höhe h erhaltenen Arbeit pro Längeneinheit:

$$\varphi_\sigma = \sigma \cdot h \quad (70)$$

Für σ soll an der niedrig indizierten, glatten Silberfläche näherungsweise der an Quecksilber in Elektrolytlösungen gemessene Wert von $5 \cdot 10^2 \text{ erg cm}^{-2}$ angesetzt werden. Mit $h = 2,2 \text{ \AA}$ erhält man:

$$\varphi_\sigma \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ erg cm}^{-1},$$

einen fünfmal größeren als den von Budewski und Mitarb.⁴⁶⁾ gemessenen Wert.

Damit ergibt sich D zu:

$$D = 12 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Die hier angegebenen Oberflächendiffusionskoeffizienten erhalten noch durch Einbeziehung der weiter unten diskutierten Kristallisations-Restüberspannung eine Korrektur, wie in Abschnitt VI.4 dargelegt wird.

VI. 2 B. Die nichtstationäre Stromspannungskurve

Schnelle galvanostatische Umschaltungen mit einer Anstiegszeit von weniger als $1 \mu\text{s}$, deren Ausführung in Kapitel III. beschrieben ist, wurden so ausgewertet, wie es an dem in Abb. 35 gezeigten Spannungs-Zeit-Verlauf eingezeichnet ist.

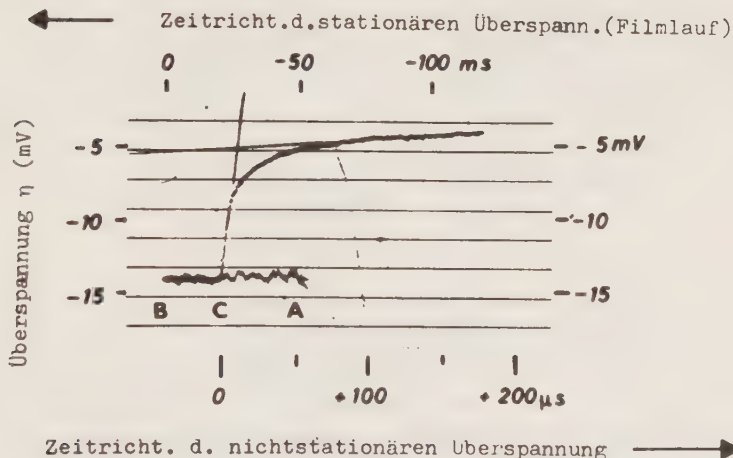


Abb. 35 Stationäre Überspannung von -14 mV , von "A" nach links geschrieben. Von "B" nach rechts oben nichtstationäre Überspannung nach Umschalten von $-140 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf null; Umschaltzeitpunkt auf der stationären Zeitskala bei "B", auf der nichtstationären bei "C". Linien rechts von "A" ohne Bedeutung (Nulltastung des Oszillographen, vgl. Abschnitt III.2 B).

Diese Extrapolation erlaubt es, die ermittelten Überspannungswerte auf das unveränderte Spiralsystem zu beziehen, das allein eine Funktion der vor dem Umschalten herrschender Überspannung η_s ist. Damit kann Gl. (58) angewendet und der Diffu-

sionskoeffizient für die Oberflächendiffusion nach Gl. (59) erhalten werden, in welche im übrigen dieselben Größen wie im vorigen Abschnitt eingehen.

Abb. 36 zeigt die an fünf verschiedenen Kristallen gewonnenen Meßwerte.

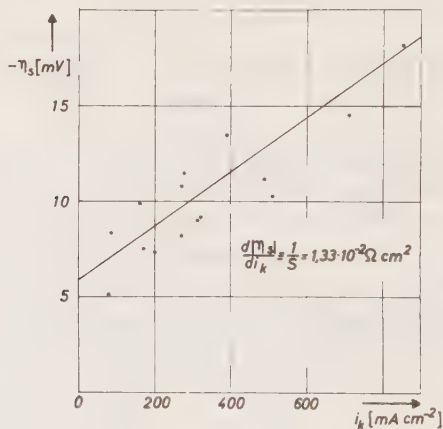


Abb. 36 Die nichtstationär gemessene Kristallisations-austauschstromdichte i_k als Funktion der stationären Überspannung η_s

Der theoretisch nicht zu erwartende Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden wird in Kapitel VI.4 gesondert diskutiert. Der aus der Steigerung nach Gl. (59) erhaltene Oberflächendiffusionskoeffizient beträgt unter Verwendung von g_k bzw. g_G (s.S. 87):

$$D = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{bzw.} \quad D = 33 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Abb. 37 zeigt eine typische gemessene nichtstationäre Stromspannungskurve im linearen Bereich kleiner Überspannungen, wie sie zur Ermittlung der Kristallisations-Austauschstromdichten i_k nach Gl. (53) für Abb. 36 benutzt wurden.

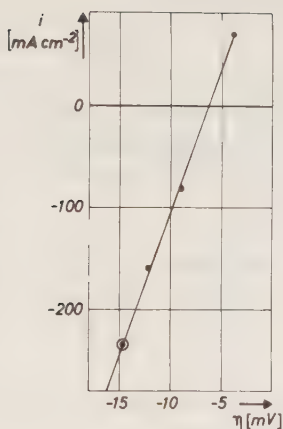


Abb. 37

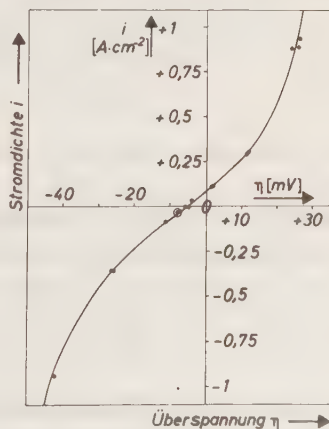
Linearer Bereich einer nichtstationären Stromspannungskurve (für die Ermittlung von i_k). Stationäre Stromdichte $i_s = -235 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Stationäre Überspannung $\eta_s = -14,6 \text{ mV}$.

VI. 3. Der nichtlineare Bereich der Stromspannungskurve

In Übereinstimmung mit der Theorie biegt die nichtstationäre Stromspannungskurve an dem kathodischen Ende ihres linearen Teiles in eine logarithmische Abhängigkeit um. Den Übergangsbereich zeigt Abb. 38:

Abb. 38

Nichtstationäre Messungen im Übergangsbereich von der linearen zur logarithmischen Stromspannungsbeziehung. Stationäre Werte: $i_s = -31 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $\eta_s = -8 \text{ mV}$.



In Abbildung 39 sind Messungen bei noch größeren Überspannungen in logarithmischer Skala dargestellt.

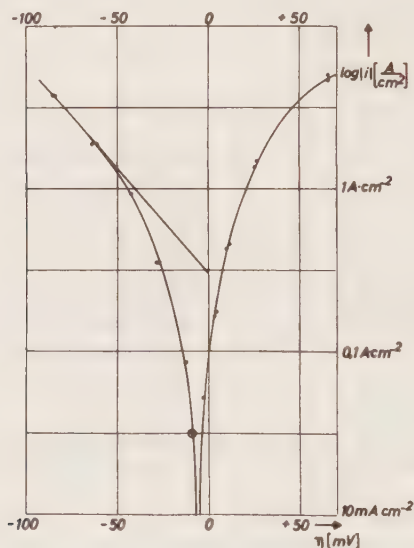


Abb. 39 Nichtstationäre Stromspannungskurve im logarithmischen Bereich. Stationäre Stromdichte: $31 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Stationäre Überspannung: $\eta_s = -8,2 \text{ mV}$.

Der Ausdruck für diese logararithmische Stromspannungsabhängigkeit folgt aus Gl. (50) in der bekannten Weise durch Vernachlässigen der geringen entgegenlaufenden Teilstromdichte, so z.B. für kathodische Gesamtstromdichte:

$$\eta = \frac{2,3 RT}{(1 - \frac{\alpha}{2})F} \lg i_k - \frac{2,3 RT}{(1 - \frac{\alpha}{2})F} \lg (-i) \quad (71)$$

Bei kathodischen Überspannungen $|\eta_k| > 12 \text{ mV}$ muß mit 2-dimensionalen Keimbildung zwischen den Wachstumslinien gerechnet werden⁴⁶⁾. Diese Keime gliedern sich zwar, wenn sie von der fort-

schreitenden Stufe erreicht werden, in diese ein, vergrößern aber auch dann noch die insgesamt vorhandene Stufenlänge. Das Gleiche tun Keimbildungen an den Stufen selbst, die schon bei $|\eta_k| < 12 \text{ mV}$ möglich sind. Bei galvanostatischen Umschaltungen, die zu Überspannungen vom Betrag mehrerer 10 mV führen, sollte es deshalb anfänglich zu einem besonders raschen Abfall der Überspannung kommen, der sich dem langsameren Abfall auf Grund der Einstellung der Stufenabstände des Spiralsystems überlagert.

Ein solcher Spannungszeitverlauf wird tatsächlich im Experiment beobachtet, wie das in Abb. 40 wiedergegebene Oszillogramm zeigt.

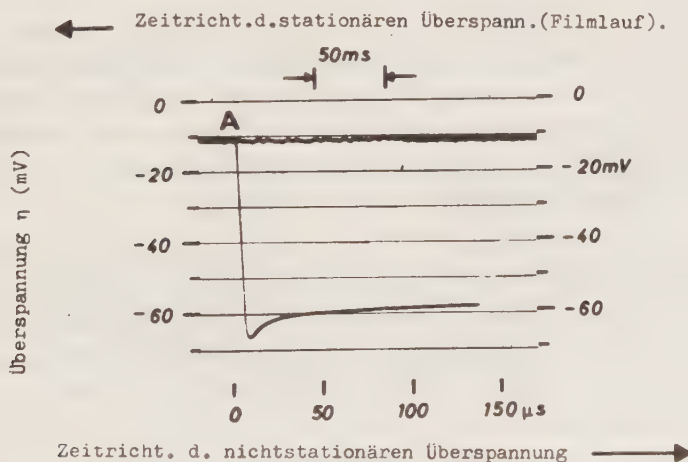


Abb. 40 Durchgehende Linie: Stationäre Überspannung von - 11 mV von rechts nach links geschrieben. Nichtstationäre Überspannung nach Umschalten von $-31 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $-1,9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei "A" nach rechts unten oszillographisch geschrieben.

Gleichzeitig wird deutlich, daß hier eine Extrapolation nach Abb. 35 auf den Zeitpunkt, zu dem die Adatomkapazität aufgeladen, die Wachstumstufenlänge aber noch unverändert ist,

größerer Unsicherheit unterliegt. Während der Auffüllung der Adatombedeckung tritt offensichtlich bereits Keimbildung ein. So fallen die erhaltenen Überspannungswerte zu niedrig aus. Das muß notwendig zur Folge haben, daß die Steigung der Tafel-Geraden unter dem nach Gl. (43) theoretisch zu erwartenden Wert von 85 mV liegt, und daß die aus der Tafelgeraden erhaltene Kristallisationsaustauschstromdichte i_k , die aus dem Wert von $\lg|i|$ an der Stelle $\eta = 0$ oder aus dem Wert von $\lg|i| = 0$ entnommen werden kann, zu niedrig ausfällt. In dem Beispiel der Abb. 39 beträgt demzufolge i_k nur 300 bzw. 340 mA $\cdot$ cm⁻² im Gegensatz zu dem aus dem linearen Teil der Stromspannungskurve gewonnenen Wert von 430 mA $\cdot$ cm⁻²; die entnommene Steigung ist 77 mV pro Stromdekade.

Bei größeren anodischen Überspannungen ist der Kristallisationsmechanismus noch verwickelter -; außer Hohlkeimbildung ist ein direkter Ausbau an den Wachstumsstufen und an den Kristallkanten möglich. Eine Tafelgerade erscheint hier im Experiment nicht, wie auch an der oben in Abb. 39 gezeigten Stromspannungskurve deutlich wird.

Aus dem Beobachtungsmaterial kann der Schluß gezogen werden, daß das Übergangsverhalten und die stationäre Stromdichte von Metallionelektroden bei höheren Kristallisationsüberspannungen auf Grund überlagerter Keimbildungseffekte wenig Aufschluß über die Kinetik der Elektrokristallisation geben dürften.

VI. 4. Diskussion der Ergebnisse, Größe von Diffusionshof und Stufenabstand

Einer besonderen Diskussion bedarf noch das schon mehrfach erwähnte, außerhalb jeden Anzeigefehlers liegende Phänomen einer nach Abschalten des Stromes einige Zehntel Sekunden fortbestehenden kathodischen Überspannung. Abb. 41 zeigt ein typisches Oszillogramm:

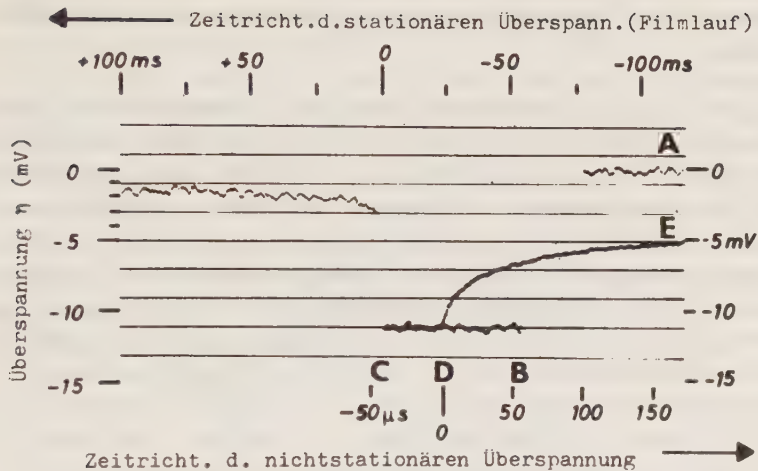


Abb. 41 Von „A“ nach links: Nulllinie des Anzeigesystems (Nulltastung), während dessen wächst der Kristall weiter mit $i = -47 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Von „B“ nach links: Stationäre Überspannung bei $-47 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Links oben: Abgesunkene stationäre Überspannung nach Stromabschaltung bei „C“. Von „C“ über „D“ nach „E“: Nichtstationär geschriebener Spannungszeitverlauf, obige Stromabschaltung hier bei „D“. Störspannung vgl. S. 56 .

Nach 100 ms herrschte stets noch eine Überspannung η von rund -1 mV . Um diese Spannung während der 100 ms zu registrieren, verbrauchte die Messanordnung einen Strom I , der den Kristall anodisch belastete:

$$I = \frac{\eta [V]}{2 \cdot 10^7 \Omega} \quad (72)$$

$2 \cdot 10^7 \Omega$ betrug der Eingangswiderstand des Anzeigeverbrauchers, vgl. Abb. 17 . Diese Strombelastung I führt bei verschiedenen grossen Kristallen zu dementsprechend verschiedenen grossen Stromdichten i . Dies beeinflusste aber den Abfall der Restüberspannung nicht, er blieb gleich, wenn z.B. durch den ano-

dischen Strom an großen Kristallen nur 10^{-2} Atomschichten gegenüber 10^{-1} Atomschichten an kleinen Kristallen abgelöst wurden.

Der Wert für die Überspannung nach dem Stromabschalten, extrapoliert auf den Zeitpunkt, zu dem nur die Adatomkonzentration auf den Gleichgewichtswert c_0 gebracht, das Spiralsystem aber noch unverändert ist, beträgt nach dem in Abb. 35 auf S. 88 dargestellten Extrapolationsverfahren für das in Abb. 41 gezeigte Beispiel $|6,2 \pm 0,2 \text{ mV}|$. Im Folgenden wird für diese Größe die Bezeichnung Kristallisations-Restüberspannung η_{kr} verwendet. Daß es sich hierbei tatsächlich um eine Kristallisationsüberspannung handelt, geht aus der diesbezüglichen Definition von Vetter und Bachmann ^{31) 53) 61)} hervor. Die hier definierte Restüberspannung soll also von einer Abweichung der Oberflächenstruktur oder der Adatomkonzentration vom Gleichgewichtszustand verursacht sein.

Es ist zunächst zu untersuchen, ob η_{kr} einer durch die Wachstumsstufen des Spiralsystems verursachten Aktivität der Kristalloberfläche zugeschrieben werden kann.

Sollte die Kristallisations-Restüberspannung von der insgesamt vorhandenen Stufenlänge abhängen, so muß sich η_{kr} aus dem mittleren Stufenabstand $2x_0$ berechnen lassen, wobei $2x_0$ aus der unmittelbar davor herrschenden stationären Überspannung η_s nach Gl. (45) und (46) erhalten wird:

$$2x_0 = \frac{20 g \cdot A}{F \cdot |\eta_s|} \quad (73)$$

Um aus dem so gegebenen $2x_0$ die Kristallisations-Restüberspannung zu berechnen, muß die zur Gewinnung der Kantenarbeit von der Kristalloberfläche reversibel abzutragende Substanzmenge festgestellt werden. Dazu müßte genau genommen die gänzliche Abtragung aller Wachstumspyramiden in Rechnung gestellt

werden. Dies scheitert aber an der mangelnden Kenntnis des insgesamt auf dem Kristall vorhandenen Pyramidenvolumens, da dies bei Vorhandensein weniger großer Pyramiden anders ausfällt als bei vielen kleinen. Es wird hier deshalb annäherungsweise mit einheitlichen Pyramiden von je 30 Spiralwindungen der Wachstumsstufen gerechnet, so daß zur reversiblen Abtragung des Spiralsystems die Silbermenge von 10 Netzebenen auf der ganzen Kristalloberfläche abgelöst werden muß. Ist A wie üblich die Flächenausdehnung eines Mols in monoatomarer Schicht, so ist $\frac{A}{10}$ die hier abzutragende Fläche pro Mol, um die Kantearbeit $\frac{1}{2x_0} \cdot \varphi \cdot \frac{A}{10}$ pro Mol zu gewinnen. Umgerechnet auf die dadurch verursachte Überspannung η_φ ist:

$$|\eta_\varphi| \cdot F = \frac{\varphi \cdot A}{20 x_0} \quad (74)$$

Der resultierende Ausdruck für $|\eta_\varphi|$ markiert eine obere Grenze von möglichen gemessenen $|\eta_\varphi|$ -Werten, da bei der Messung der Kristall notwendigerweise in der Elektrolytlösung verbleibt und die Abtragung der Wachstumspyramiden teils irreversibel verläuft.

Zu der Frage, ob nun η_{kr} mit η_φ in Gl.(74) gleichgesetzt werden darf, liegen experimentelle Befunde vor. Aus Gl. (73) und (74) folgt für den Zusammenhang zwischen η_φ und η_s :

$$|\eta_\varphi| \approx \frac{1}{200} |\eta_s|$$

Diese Beziehung gilt wegen der oben gemachten Annahmen über die Höhe der Wachstumspyramiden nur größenordnungsmäßig. Ein Vergleich mit dem in Abb. 42 dargestellten experimentellen Zusammenhang zwischen η_s und η_{kr} zeigt jedoch eindeutig, daß η_{kr} tatsächlich nicht mit η_φ nach Gl. (75) identifiziert werden darf, denn $|\eta_{kr}|$ ist weder um zwei Größenordnungen kleiner als $|\eta_s|$, noch zu $|\eta_s|$ proportional:

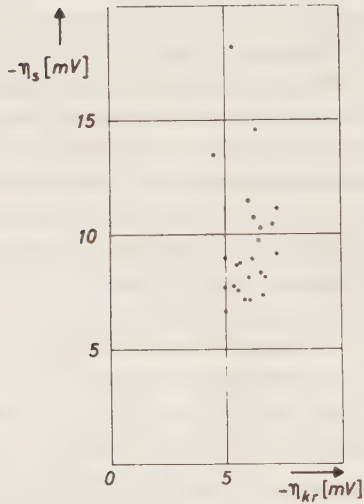


Abb. 42 Die "Kristallisations-Restüberspannung" η_{kr} nach dem Abschalten als Funktion der stationären Überspannung η_s vor dem Abschalten des Stromes.

Die beobachtete Restüberspannung kann also nicht allein auf die Energie der nach Stromabschaltung stehenbleibenden Kanten des Spiralsystems zurückgeführt werden.

Die Kristallisations-Restüberspannung erscheint in etwas modifizierter Form auch in den Diagrammen der Abb. 34, 36 und 37. Der Abszissenabschnitt in Abb. 34 ergibt für $i_s = 0$ eine Überspannung der Größe $- 7,3 \text{ mV}$; der Ordinatenabschnitt in Abb. 36 beträgt etwa $- 6 \text{ mV}$.

Mit der in Abschnitt V.4 referierten Theorie können diese Größen nicht erklärt werden. Davon abgesehen läßt sich aber die theoretisch geforderte Gerade durch die Meßpunkte der Abb. 34 und 36 legen, da man die noch verbleibende Streuung der Punkte den Ungenauigkeiten des ganzen Verfahrens zuschreiben kann. Da eine mögliche Erklärung der Kristallisations-Restüberspannung, die mit den zur Auswertung benutzten theoretischen Vorstellungen vereinbar ist, nicht ausgeschlossen werden kann, erscheint es gerechtfertigt, die bestehende Theorie vorerst, zumindest probeweise, anzuwenden.

Für eine theoretische Begründung der Kristallisations-Restüberspannung läßt sich aber einiges bereits aus den ausgeführten Experimenten ablesen. Der Ordinatenabschnitt der Abb. 36 bedeutet, daß auch bei der Kristallisations-Austauschstromdichte null, d.h. bei einem Kristall, dessen Wachstumsstufenlänge nicht über den Gleichgewichtswert erhöht ist, noch eine Restüberspannung herrscht. Rührt diese von einer besonderen Aktivität der Kristallflächen her, so muß sie in einer Abweichung der Struktur der Oberfläche von der einer nur thermisch aufgerauten Netzebene begründet sein; diese Strukturabweichung darf aber die Einbaureaktion nicht wesentlich begünstigen. Es könnte sich dabei um eine Art zweidimensionaler

Mosaikstruktur handeln, die während des Wachstums an den Stufen entsteht, - eventuell durch den Einfluß von Verunreinigungen, - und die in einigen Zehntel Sekunden im Kontakt mit dem Elektrolyten ausheilt.

Über die Beobachtung einer solchen besonderen Labilität frisch abgeschiedenen Metalls berichten Krebs und Roe⁶²⁾: Wurde sofort nach einer Elektrokristallisation von Silber auf Silber eine anodische Spannung von 4,5 bis 7,5 mV angelegt, so brach der Strom fast ganz zusammen, sobald die aufgelöste Silbermenge die zuvor abgeschiedene erreicht hatte. Die Silbermengen betragen dabei eine Vielzahl von Atomschichten.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob die vermutete Oberflächenaktivität solche Größenordnungen erreichen kann, um die beobachtete Restüberspannung hervorzubringen. Bei einer Lokalisierung dieser Aktivität auf die oberste Atomschicht würde sich mit einem mittleren aus Abb. 42 entnommenen Betrag von -6,5 mV für η_{kr} eine zusätzliche Oberflächenarbeit ΔG ergeben:

$$\Delta G = \frac{F \cdot |\eta_{kr}|}{A} = 14 \text{ erg cm}^{-2} \quad (76)$$

Damit ist ΔG um mindestens eine Größenordnung kleiner als G .

Beruhet die Kristallisations-Restüberspannung η_{kr} auf einer Flächenaktivität, so ist die in die Gl. (45) und (46) eingehende stationäre Überspannung η_s zur Berechnung des mittleren Stufenabstandes $2x_0$ um η_{kr} zu verringern:

$$2x_0 = \frac{20 \vartheta \cdot A}{F |\eta_s - \eta_{kr}|} \quad (77)$$

Daraus wird für eine häufig auftretende mittlere Kristallisationsüberspannung von -10 mV erhalten:

$$2x_0 = 5 \cdot 10^2 \text{ Å}$$

Dabei wurde für φ der Wert von Budewski⁴⁶⁾ mit $2,1 \cdot 10^{-6}$ erg.cm⁻¹ eingesetzt.

Mit dem aus $G = 5 \cdot 10^2$ erg cm⁻² erhaltenen Wert für (vgl. S. 87) ergibt sich:

$$2 x_0 = 2,5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$$

Desgleichen muß unter der Annahme, daß die Restüberspannung η_{kr} von einer Flächenaktivität herrührt, in die Gl. (47a) statt $|\eta_s|$ der Ausdruck $|\eta_s - \eta_{kr}|$ eingesetzt werden:

$$i_s = \frac{\sqrt{F^3 D c_0 i_0}}{10 \varphi A} |\eta_s - \eta_{kr}| \cdot \left[\exp \left(\frac{\alpha F}{R T} (\eta_s - \eta_{kr}) \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) F}{R T} (\eta_s - \eta_{kr}) \right) \right] \quad (78)$$

Für den Oberflächendiffusionskoeffizienten ergeben sich daraus anstelle des mit φ_k erhaltenen Wertes von S. 86 und des mit φ_G erhaltenen Wertes von S. 87 :

$$D = 0,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{bzw.} \quad D = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Diese und die Ergebnisse des Abschnitts VI.2.B, S. 89 führen größenordnungsmäßig zu einem Oberflächendiffusionskoeffizienten von:

$$D = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Dieser Wert ordnet sich ein zwischen den Diffusionskoeffizienten in flüssiger Phase und den Koeffizienten der Oberflächenselbstdiffusion ohne Angrenzen einer kondensierten Phase, der für Silber bei 25°C einen aus den Messungen von Ikeda und Koda⁶³⁾ extrapolierten Wert von $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ unter Vakuum hat. Aus Messungen von Drew (1963), die einer Zusammenstellung von Rhead⁶⁴⁾ entnommen sind, läßt sich für 25°C und H₂-Atmosphäre ein ähnlicher Wert von $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ extrapolieren.

Aus dem gemessenen Diffusionskoeffizienten der Adatome läßt sich nach Gl. (40b) die Eindringtiefe λ_0 der Oberflächen-diffusion berechnen. Die Überspannungen der kathodischen Silberabscheidungen ordneten sich im Mittel um einen Betrag von -10 mV; für diesen Wert errechnet sich:

$$\lambda_0 \approx 7 \text{ \AA}$$

Die Bedeutung von λ_0 innerhalb des der Theorie zugrundeliegenden Modells veranschaulicht die Abb. 30 (S. 72), die in dem betreffenden Abschnitt erläutert ist.

Die resultierende relativ geringe Größe von λ_0 rechtfertigt nachträglich die bei der Entwicklung der Theorie in Abschnitt V.4 gemachte Annahme: $\lambda_0 \ll x_0$.

Der erhaltene Wert λ_0 besagt, daß der größere Teil des Diffusionshofes nur so groß ist, wie die in rund 3 Platzwechseln der Oberflächendiffusion zurückgelegte Strecke. Damit erhalten zwei der für die Ableitung der Theorie in Abschnitt V.4 gemachten Voraussetzungen einen deutlichen Näherungscharakter: Einmal kann der Abstand der Halbkristallagen an der Wachstumsstufe einen zusätzlichen Einfluß auf die Transportvorgänge ausüben, da er nicht mehr klein gegen λ_0 sein wird; jedoch wirkt diesem Einfluß eine mögliche Liniendiffusion entlang der Stufe entgegen. Zum anderen ist die von Vetter und Bachmann 31) 53) gemessene und hier verwendete Austauschstromdichte i_0 nicht ohne weiteres auf Oberflächenbezirke anwendbar, die Wachstumsstufen eng benachbart sind, oder allgemein eine andere als die thermische Aufrauung besitzen.

Das Verhalten der Silberionenelektrode stellt einen Übergang dar zwischen dem der Theorie zugrundegelegten Modell und dem auf die Wachstumsstellen beschränkten Durchtritt, der zu einer reinen Durchtrittsüberspannung führen würde. Die gefundene starke Hemmung der Oberflächendiffusion stimmt mit dem Endergebnis einer Untersuchung von Astley, Harrison und Thirsk 65) überein.

Eine auf die ermittelten Werte von λ_0 und x_0 gestützte Berechnung des Einflusses der Diffusionseinschnürung im Elektrolyten vor den Diffusionsstreifen der Wachstumslinien ergab, daß die zusätzlich auftretende Überspannung unter $10 \mu\text{V}$ und damit um drei Zehnerpotenzen unter den Meßwerten lag.

VII. Zusammenfassung

Es wurde eine elektrochemische Meßmethode entwickelt und angewandt, die es erlaubt, das Überspannungs-Zeit-Verhalten einzelner, in ihrer Gestalt weitgehend definierter Kristalle von etwa 1 bis $10 \mu\text{m}$ Durchmesser während ihres galvanostatischen Wachstums mit galvanostatischen Impulsen im μs -Bereich zu untersuchen. Die benötigten speziellen elektronischen Apparate wurden aufgebaut.

Die Elektrokristallisation des Silbers verläuft in dem untersuchten System in gesättigter Silbernitratlösung offensichtlich über die spiralförmig aufgewundenen Wachstumsstufen von Schraubenversetzungen. Der Kristallisationsmechanismus stellt einen Übergang dar zwischen einem auf die Wachstumsstellen beschränkten Durchtritt und einem Reaktionsablauf in den folgenden Schritten:

1. Durchtritt in die Adatomphase, wenig gehemmt
2. Diffusion zu den Wachstumsstellen, stark gehemmt
3. Einbau in die Netzebene, wenig gehemmt.

Der Oberflächen-Diffusionskoeffizient wurde größenordnungsmäßig zu $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Die Eindringtiefe der Oberflächendiffusion ergab sich daraus zu rund $7 \text{ \AA}$ bei einer stationären Kristallisationsüberspannung von -10 mV . Unter dieser Bedingung beträgt der mittlere Abstand der Wachstumslinien etwa $10^3 \text{ \AA}$.

Es wurde außerdem die Stromspannungskurve bei unverändertem Wachstumslinienabstand bis zu Kristallisationsüberspannungen von rund $\pm 100 \text{ mV}$ gemessen. Auf der kathodischen Seite er-

scheint hierbei eine Tafelbeziehung.

Die nach dem Abschalten eines stationären kathodischen Stromes vorübergehend verbleibende Restüberspannung von -4 bis -8 mV wurde diskutiert.

Sie ist vermutlich einer in der Theorie noch nicht erfaßten Aktivität der Kristalloberfläche zuzuschreiben. Diese sog. Kristallisations-Restüberspannung fällt in einigen 10^{-1} s auf null ab.

Literaturverzeichnis

- 1 K. J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, (Berlin) Springer 1961
- 2 K. Th. Wilke: Methoden der Kristallzüchtung, (Frankfurt/M) Harry Deutsch, 1963
- 3 H. Fischer: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, (Berlin) Springer, 1954
- 4 W.W.Mullins, J.P.Hirth: J.Phys.Chem.Sol. 24, 1391 (1963)
- 5 J.O'M.Bockris, G.A.Razumney: Fundamental Aspects of Electrocrystallisation, (New York) Plenum Press, 1967
- 6 Ram Bilas, S.D.Sharma: Proc.Nucl.Phys.Sol.St.Symp.Chandigarh, India 1964 (Pt.B.) 497 ; CA 66 32493s (1967)
- 7 H. Bethge, M. Klaua: Annalen d. Physik 17, 177 (1966)
- 8 M. Volmer: Kinetik der Phasenbildung, (Dresden) Steinkopff, 1939
- 9 J. E. Gordon: Endeavour 23, 8 (1964)
- 10 Growth and Perfection of Crystals, ed. H. Doremus, (New York) John Wiley and Sons, 1958
- 11 L. Graf, W.Weser: Electrochim. Acta 2, 145 (1960)
- 12 E. Budewski, W.Bostanoff et al.: Electrochim. Acta 11, 1697 (1966)
- 13 W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank: Phil. Trans. Roy. Soc. A 243, 299 (1951)
- 14 M. Fleischmann, H. R. Thirsk, in: Adv. Electrochem. Electrochemic. Eng., (ed. Delahay), vol.III, p. 171, (New York) Interscience Publishers, 1963
- 15 W. L. Davis, R. Weed : Grundlagen der Elektronik, (Stuttgart) Berliner Union, 1964
- 16 I. N. Stranski, R. Kaischew : Z. Krist. 78, 373 (1931)
I. N. Stranski, R.Kaischew, L. Krastanow : Z. Krist. 88, 325 (1934)
I. N. Stranski, R.Kaischew: Z.physik.Chem.(B) 26, 100(1934)
I. N. Stranski : Discuss. Faraday Soc. 5, 13 (1949)
- 17 B. Honigmann : Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen, (Darmstadt) Steinkopff, 1958

- 18 R. Lacmann, in : Springer Tracts in Modern Physics, (ed.
G. Höhler) Bd. 44 , (Berlin) Springer, 1968
- 19 I. N. Stranski : Z. Krist. 105, 91 (1943/44)
- 20 I. N. Stranski : Optik 3, 17 (1948)
- 21 H. G. van Bueren : Imperfections in Crystals, (Amsterdam)
North Holland Publishing Comp., 1961
- 22 J. Friedel : Dislocations, (Oxford) Pergamon Press, 1964
- 23 N. A. Pangarov, V. Velinov : Electrochim. Acta 11, 1753
(1966)
- N.A.Pangarov, V. Velinov : Electrochim. Acta 13, 1641
(1968) ; 13, 1909 (1968)
- 24 Ohne Verfasser: Transistorkompandium, Teil IV, S. 33 ,
Herausgeber und Verlag: Valvo GmbH, Hamburg, 1965
- 25 H. Kaden : Wirbelströme und Schirmung in der Nachrichten-
technik, (Berlin) Springer 1959 , insbes. S. 187-198
- 26 E. Waetzmann et al. : Z. Physik 58, 449 (1929)
- 27 R. Kaischew, B. Mutaftschiew : Z. physik. Chem. 204, 334
(1955)
- 28 I. N. Stranski : Jahrb. d. Univ. Sofia 24, physik.-math.
Fak. 2, 297 (1927/28)
- W. Kossel : Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.
1927, 135
- I. N. Stranski : Z. physik. Chem. (A) 136, 259 (1928)
- I. N. Stranski, R. Kaischew : Ann. Physik 5. F. 23 ,
330 (1935)
- I. N. Stranski, R. Kaischew : Physik. Z. 36, 393 (1935)
- I. N. Stranski, E. K. Paped : Z. physik. Chem. (B) 38,
451 (1938)
- I. N. Stranski : Z. Elektrochem. 36, 25 (1930)
- I. N. Stranski : Naturwiss. 37, 289 (1950)
- 29 zusammenfassend bei: O. Knacke, I.N. Stranski : Erg.
exakt. Naturwiss. 26, 383 (1952)
- 30 K. J. Vetter : Electrochemical Kinetics, - Theoretical
Aspects, (New York) Academic Press, 1967
- 31 K. J. Bachmann : Dissertation, Freie Univ. Berlin, 1966
- 32 H. Gerischer : Z. Elektrochem. 62, 256 (1958)
- 33 A. R. Despic, J. O'M Bockris : J. Chem. Phys. 32 389(1960)
- 34 V. P. Sharma : Dissertation T. H. Stuttgart, 1963

- 35 W. Lorenz : Z. physik. Chem. NF 19, 377 (1959)
- 36 W. Mehl, J. O'M Bockris : Can. J. Chem. 37, 190 (1959)
- 37 W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank : Nature 163, 398 (1949)
- 38 F. C. Frank : Adv. in Physics 1, 91 (1952)
- 39 N. Cabrera, M. M. Levin : Philos. Mag. 8 Ser. 1, 450 (1956)
- 40 H. Heyer : Angew. Chem. 78, 130 (1966)
- 41 R. Reich, M. Kahlweit : Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 72, 66 (1968)
- 42 P. Bennema : J. Cryst. Growth 1, 278 (1967)
- 43 M. Volmer, A. Weber : Z. physik. Chem. 119, 277 (1926)
- 44 I. N. Stranski, R. Kaischew : Z. physik. Chem. (B) 26, 317 (1934)
- I. N. Stranski, R. Kaischew : Physik. Z. 36, 393 (1935)
- 45 R. Becker, W. Döring : Ann. Physik 24, 719 (1935)
- 46 E. Budewski, R. Kaischew et al.: phys. stat. sol. 13, 577 (1966)
- 47 E. Budewski, T. Vitanov, W. Bostanov : phys. stat. sol. 8, 369 (1965)
- 48 K. E. Heusler, R. Knödler : Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 1085 (1968)
- 49 M. Fleischmann, H. R. Thirsk : Elektrochim. Acta 2, 22(1960)
- 50 M. Fleischmann, J. A. Harrison : Electrochim. Acta 11, 749 (1966)
- 51 M. Fleischmann, J. A. Harrison : J. Electroanalyt. Chem. 12, 183 (1966)
- 52 R. Reich, M. Kahlweit : Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 70 (1968)
- 53 K. J. Bachmann, K. J. Vetter : Z. physik. Chem. NF 51, 98 (1966)
- 54 W. Lorenz : Z. Naturforsch. 9 a, 716 (1954)
- 55 Ch. Schnittler : Z. physik. Chem. 234, 77 (1967) ; 234, 379 (1967)
- 56 S. Amelickx in : Solid State Physics, Supplement 6 , p. 3 ff , (ed. F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press (New York) 1964

- 57 A. I. Krasilschikow : J. Phys. Chem. UdSSR 27, 1665 (1953)
58 H. Hamann : Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 612 (1967)
59 H. Schneider : Z. physik. Chem. 235, 65 (1967)
60 P. B. Price, D. A. Vermilyea : J. Chem. Phys. 28, 720 (1958)
61 K. J. Bachmann, K. J. Vetter : Electrochim. Acta 11,
1279 (1966)
62 W. M. Krebs, D. K. Roe : J. Electrochem. Soc. 114, 892
(1967)
63 T. Ikeda, Sh. Koda : Nippon Kinzoka Gakkaishi 30, 7 (1966)
zit. nach CA 67, 57449r (1967)
64 G. E. Rhead : Acta Met. 13, 224 (1965)
65 D. J. Astley, J. A. Harrison, H. R. Thirsk : Trans.
Faraday Soc. 64, 192 (1968)
-

Lebenslauf

Am 27. August 1936 wurde ich in Potsdam als Sohn des Ministerialrats Manfred von Mackensen und seiner Ehefrau Marie-Luise, geb. von Floetz, geboren. Nachdem ich von 1942 an Grundschulen in Potsdam, Schlesien und in Celle besucht hatte, kam ich 1949 auf die Freie Waldorfschule in Benefeld bei Walsrode und 1951 auf die Freie Waldorfschule in Stuttgart-Uhlandshöhe. Dort legte ich 1956 die Reifeprüfung ab. Nachdem ich anschließend in Heidelberg ein Semester Geologie studiert hatte, absolvierte ich die einjährige, als Vorbereitung für das Studium des Bergfaches vorgeschriebene, praktische Ausbildung als Bergbaubeflissener. Danach studierte ich vom Herbst 1957 an zwei Semester in Tübingen die Fächer Geologie, Mineralogie, Physik und Neuere Geschichte. Im Wintersemester 1958 begann ich mit dem Chemiestudium an der Freien Universität Berlin und legte 1960 die Diplom-Vorprüfung ab. Die Diplom-Hauptprüfung bestand ich 1962 in Tübingen. Danach fertigte ich dort unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Kortüm meine Diplomarbeit über Reflexionsspektroskopie an. Anschließend begann ich am Jahresanfang 1964 mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation. Seit Mai 1964 bin ich als wissenschaftlicher Assistent von Herrn Prof. Dr. K. J. Vetter tätig, hauptsächlich in der Durchführung und im weiteren Aufbau des physikalisch-chemischen Praktikums.

